

УДК 620
ББК 36-9
У 89

Рецензенты: А. С. Неверов, д-р техн. наук, профессор,
зав. кафедрой химии Белорусского
государственного университета транспорта;
И. О. Деликатная, канд. техн. наук, доцент
Белорусского торгово-экономического
университета потребительской кооперации

Рекомендован научно-методическим советом учреждения образо-
вания «Белорусский торгово-экономический университет потреби-
тельской кооперации». Протокол № 5 от 10 апреля 2012 г.

Ухарцева, И. Ю.

У 89 Методы и средства исследования : курс лекций для студентов
специальности 1-25 01 09 «Товароведение и экспертиза товаров»
специализации 1-25 01 09 01 «Товароведение и экспертиза продо-
вольственных товаров» / И. Ю. Ухарцева, Е. А. Цветкова. – Гомель :
учреждение образования «Белорусский торгово-экономический уни-
верситет потребительской кооперации», 2013. – 212 с.

ISBN 978-985-540-031-9

УДК 620
ББК 36-9

ISBN 978-985-540-031-9

© Ухарцева И. Ю., Цветкова Е. А., 2013
© Учреждение образования «Белорусский
торгово-экономический университет
потребительской кооперации», 2013

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Методы и средства исследования» является одной из важных дисциплин, формирующей специалиста высшей квалификации в области товароведения и экспертизы товаров на основе современных представлений о свойствах продовольственного сырья и пищевых продуктов и методах оценки их качества.

Создание новых видов продукции с использованием последних достижений науки и технологии, материалов с неизвестными ранее свойствами, необходимость определения новых характеристик как в процессе разработки продукции, так и на всех стадиях ее жизненного цикла обусловили необходимость проведения достоверных испытаний с применением усовершенствованных методов и средств исследования, которые могут быть реализованы только высококвалифицированными товароведом-экспертами.

Целью преподавания данной дисциплины является формирование у студентов знаний в области методов измерений и контроля сенсорных и физико-химических показателей различных видов материалов, товаров и продукции; ознакомление с теоретическими основами методов сенсорного и физико-химического анализа и факторами, влияющими на точность и возможность применения современных методик анализа, используемых для проведения физико-химических исследований.

Основными задачами преподавания дисциплины являются:

- ознакомление с основными методами органолептического и физико-химического анализа различных видов материалов и продукции;
- освоение теоретических основ различных методов исследований;
- ознакомление с областями применения и аналитическими возможностями современных методов сенсорного и физико-химического анализа;
- изучение устройства и принципов функционирования оборудования для проведения исследований товаров, материалов и продукции;
- освоение методов оценки показателей точности, правильности, прецизионности, повторяемости, воспроизводимости методик анализа;
- изучение способов отбора и подготовки проб к анализу;
- развитие и закрепление практических навыков по применению методов сенсорного и физико-химического анализа.

В результате изучения дисциплины студенты должны знать:

- основные методы сенсорного и физико-химического анализа, применяемые при контроле качества сырья и продукции и проведении ее экспертизы;

- теоретические основы сенсорных и физико-химических методов исследования;
- области применения и аналитические возможности сенсорных и физико-химических методов исследования;
- методы оценки показателей точности, правильности, прецизионности, повторяемости и воспроизводимости методик анализа.

Усвоив теоретические вопросы, студенты должны уметь осуществлять выбор метода анализа для конкретных аналитических целей, обрабатывать аналитическую информацию, сопоставлять результаты измерений, полученных различными методами, выработать навыки практического применения сенсорных и физико-химических методов анализа для проведения исследований.

Необходимо отметить, что, изучая самостоятельно тему «Органолептический анализ», студенты должны уделить внимание следующим вопросам [1; 3–10; 12]:

1. Основы функционирования органов чувств человека и их возможности для проведения органолептического анализа.
2. Классификация методов сенсорного анализа и их применение для оценки качества пищевых продуктов.
3. Основные требования, предъявляемые к дегустаторам, и методы их отбора и подготовки.
4. Организация органолептических исследований. Требования к дегустационной лаборатории.

При изучении темы «Радиометрический анализ и радиационный контроль» необходимо усвоить следующие вопросы [13]:

1. Типы радиоактивного распада и радиоактивного излучения.
2. Дозы излучения и их характеристика.
3. Основное представление о радиоактивности и методы ее регистрации.
4. Система радиационного контроля пищевых продуктов.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕТОДАХ И СРЕДСТВАХ ИССЛЕДОВАНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Полноценность, пищевые и биологические свойства продуктов питания сохраняются при условии их высокого качества. Для определения доброкачественности применяются разнообразные методы: органолептические, химические, физические, микробиологические, биологические, радиометрические и др. Чаще всего используют методы, предусмотренные стандартами для исследования тех или иных пищевых продуктов.

В основу решения вопросов о разработке и совершенствовании технологии, транспортировке, хранении и реализации продукции должна быть положена объективная оценка ее качества. Однако довольно сложно установить уровень качества, если его показатель не может быть измерен инструментально. Это особенно характерно для оценки качества по органолептическим показателям. Качество продукта органолептическим методом определяется на основании ощущений человека. С помощью органов чувств (зрения, обоняния, осязания) проводится *органолептический*, или *сенсорный* (лат. *sensus* – ощущение, чувство), анализ. Особенностью сенсорного анализа является то, что в роли прибора для измерения выступает сам человек. Поэтому такая оценка по своей природе субъективна. Тем не менее, с помощью сенсорных методов оценки можно сделать достаточно точное заключение о качестве продукта без привлечения дорогостоящих приборов, оборудования и реактивов.

Объективность сенсорных исследований можно существенно повысить за счет обучения специалистов методам дегустационного исследования с использованием количественной оценки органолептических показателей по балльным шкалам при создании соответствующих условий для работ дегустаторов, обеспечении специалистов методическими материалами и др.

Сенсорные методы исследования широко используются при оценке качества сырья и готовой продукции, решении задач, связанных с улучшением качества продукта. Они позволяют довольно точно и с незначительными затратами средств и времени выявить в нем имеющиеся недостатки. Основываясь на знаниях сенсорики, можно получить необходимую информацию о качестве продуктов питания при разработке новых и изменении их рецептур, синтезе аналогов пищи и создании ароматизаторов, установить предел приемлемости продукта. Все это может быть выполнено с помощью использования достаточно простых методов сенсорного анализа. Даже после полного перехода

на инструментальные методы оценки качества органолептики остается посредником между прибором и чувственным восприятием свойств продукта потребителем.

Следует отметить, что последнее десятилетие связано с изобретением высокочувствительных приборов для изучения органолептических свойств продукции. *Инструментальные методы* оценки цвета, вкуса, запаха и консистенции пищевых продуктов, хотя и относятся к трудоемким, но несомненно имеют ряд преимуществ перед *органолептическими* с точки зрения достоверности. Эти методы применяются для определения химического состава и физических свойств продукта, а также для изучения физико- и биохимических процессов, происходящих в товарах во время хранения.

Инструментальные методы подразделяются следующим образом:

1. Химические методы. Используются для количественного и качественного определения белков, жиров, углеводов и других химических веществ в продуктах.

2. Физические методы (поляриметрия, рефрактометрия, реологические методы).

3. Физико-химические методы. Как и физические, эти методы характеризуются быстротой выполнения анализа, высокой степенью точности и малым количеством пробы для анализа. К ним относятся хроматография, потенциометрия, колориметрия, спектрофотометрия, кондуктометрия, нефелометрия и др.

4. Биохимический метод. Используется для оценки биохимических процессов, происходящих в пищевых продуктах при различных условиях внешней среды.

5. Микробиологический метод. Служит для определения степени обсемененности пищевых продуктов микроорганизмами.

6. Микроскопический метод. Применяется для качественного и частично количественного анализа порошкообразных продуктов и др.

7. Физиологический метод. Используется для определения пищевой и энергетической ценности пищи.

8. Товароведно-технологический метод. Применяется для выявления пригодности сырья для переработки.

К инструментальным методам, используемым для оценки качества пищевых продуктов, предъявляется ряд требований:

- высокая чувствительность;
- хорошая селективность и разрешающая способность;
- высокая точность и воспроизводимость;
- быстрота проведения анализа;
- широкая область проведения анализа;

- возможность одновременного определения нескольких веществ;
- простота подготовки проб;
- легкость и простота работы с приборами;
- максимальная автоматизация процессов подготовки пробы и измерения;
- возможность работы в производственных условиях;
- приемлемая стоимость прибора.

Результаты определений показателей инструментальными методами не зависят от индивидуальных особенностей исследователя, отличаются точностью и выражаются в количественных показателях (процентах, граммах и др.).

Химические методы. Химические методы широко используются в экспертизе для установления химического состава пищевых продуктов и их соответствия требованиям техническим нормативным правовым актам. Ими определяют показатели качества сырья, а также изменения, происходящие в пищевых продуктах при транспортировании, хранении и реализации. Это методы аналитической, органической и биологической химии, основанные на химических свойствах веществ, способности их принимать участие в какой-либо специфической химической реакции.

К химическим относятся гравиметрический и титриметрический методы.

Гравиметрический (весовой) метод является одним из наиболее точных и универсальных методов. Сущность его состоит в том, что определяемый компонент осаждается в виде малорастворимого соединения и после прокаливается взвешивается на аналитических весах (метод осаждения) или выделяется в чистом виде и взвешивается (метод выделения), или отгоняется при прокаливании (или высушивании) и по разности в весе до прокаливается и после него определяется содержание летучего компонента (метод отгонки). В практике товароведения гравиметрический метод чаще всего применяется для определения гигроскопической влаги и летучих веществ в пищевых продуктах.

Титриметрический метод. Сущность титриметрического (объемного) анализа заключается в определении количества вещества путем измерения объема другого вещества, вступающего с анализируемым веществом в реакцию.

В зависимости от типа реакции, лежащей в основе количественного определения, титриметрический анализ подразделяется на ряд методов (нейтрализация, окисление-восстановление, осаждение).

К методу нейтрализации относятся все объемные определения,

в основе которых лежит реакция нейтрализации ($\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{HON}$). Этот метод широко используется в производственных и научных лабораториях. В практике товароведения он применяется, например, при определении кислотности пищевых продуктов.

К методам *окисления-восстановления (оксидиметрии)* относятся все объемные определения, в основе которых лежат окислительно-восстановительные реакции. В зависимости от применения рабочего раствора оксидиметрия делится на ряд методов:

- перманганатометрия, использующая окислительные свойства перманганата калия (в товароведной практике применяется для определения редуцирующих сахаров, нитритов, ионов металлов-восстановителей);
- йодометрия, использующая окислительно-восстановительные свойства пары I^-/I_2 (метод применяется для определения концентрации сульфатов в сухих веществах или в растворе);
- дихроматометрия, использующая окислительные свойства бихромата калия.

В *методах осаждения* используются реакции, в результате которых образуются труднорастворимые соединения. В товароведной практике для определения содержания поваренной соли в пищевых продуктах чаще всего применяют *метод Мора*, согласно которому раствор хлорида натрия титруют раствором нитрата серебра в присутствии индикатора хромата калия с образованием труднорастворимого соединения серебра.

Комплексонометрия относится к методам комплексообразования, основанных на применении реакции образования прочных комплексных соединений. Наибольшее значение из методов комплексонометрии имеет *трилонометрия*, которая широко применяется для количественного определения щелочноземельных металлов, жесткости воды, микроэлементов в пищевых продуктах.

Физические методы. В исследованиях качества пищевых продуктов чаще всего применяются оптические и реологические методы.

К **оптическим методам** относятся рефрактометрический и поляриметрический методы.

В основе *рефрактометрии* лежит способность сред преломлять проходящие через них лучи света. В товароведении рефрактометрический анализ применяют для определения количества сухих веществ в пиве, томатопродуктах, варенье, джеме, соках; содержания жира в продуктах и сахаров в сахарных сиропах и др. Для измерения показателей преломления используются рефрактометры и интерферометры.

Поляриметрический метод основан на измерениях, связанных

с поляризацией света. Метод широко используется в пищевой промышленности. В сахарной промышленности его применяют для определения сахаристых веществ, в масложировой промышленности – для идентификации масел. Поляриметрический метод анализа проводится с помощью поляриметра.

Реологические методы применяются не только для изучения физических величин и расчета движения продуктов в рабочих органах машин, но и для оценки ряда технологических, в том числе и качественных, показателей продуктов, управления ими и получения заранее заданных технологических характеристик (упругой вязкости теста, липкости мясного фарша, прочности макаронных изделий, сахара-рафинада, вязкости майонеза и др.). Для измерения сдвиговых характеристик продуктов применяются ротационные вискозиметры, капиллярные вискозиметры Оствальда и Убеллоде, пенетрометры.

Поверхностные свойства – адгезия и внешнее трение – измеряются при помощи адгезиометров, которые предназначены для тестовых продуктов, кондитерских масс, колбасного (мясного) фарша.

К физическим методам относится также метод определения температурных констант. Его проводят при исследовании качества жиров, установления их природы, чистоты, отсутствия примесей.

Физико-химические методы. Эти методы характеризуются быстротой выполнения анализа, высокой степенью точности и малым количеством пробы при анализе. К физико-химическим методам относятся фотометрический, электрохимический, хроматографический методы.

Из **фотометрических методов** для исследования качества продуктов сырья и пищевых продуктов применяют метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов с использованием фотоэлектроколориметра, цветометрический метод с применением спектроколориметра, трансформационную инфракрасную спектрометрию с Фурье-преобразователем и др.

Колориметрия предназначена для определения концентрации вещества в растворе по поглощению света. Этим методом устанавливают содержание аммиака, нитратов и нитритов в мясных продуктах; альдегидов, сивушных масел и фурфурола – в спирте; меди и олова – в консервах; железа, некоторых витаминов, величину pH – в продуктах; содержание антоцианов – в виноградных винах; кофеина – в чае и кофе; теобромину – в какао и др.

Цветометрический метод предназначен для оценки цвета продовольственных товаров при их идентификации, экспертизе, разработке новых продуктов питания. Для отдельных товаров цвет нормируется действующими стандартами. По цвету пищевых продуктов можно

судить об их свежести, ингредиентном составе, наличии или отсутствии фальсификации. Оценка цвета позволяет выявить дефекты сырья и нарушение технологии производства.

Спектрофотометрия основана на тех же законах светопоглощения, что и фотоколориметрия, но в этом методе используется поглощение света определенной длины волны. Метод характеризуется высокой точностью.

Инфракрасная *спектроскопия* служит для определения состава и чистоты продукта или сырья. Полученные спектры сопоставляют со спектральными таблицами различных соединений. В настоящее время применяется более прогрессивная технология – *Фурье-преобразование инфракрасного спектра*.

Нефелометрия основана на определении количества света, рассеянного частицами суспензии. Этим методом устанавливают степень мутности раствора с помощью нефелометра.

Люминесцентный анализ основан на том, что при облучении ультрафиолетовыми лучами пищевых продуктов, не обработанных или обработанных специальными реактивами, некоторые составные их части выделяют лучистую энергию разных оттенков. Этот анализ предназначен для определения некоторых витаминов, содержания белков и жиров в молоке, исследования свежести мяса и рыбы, диагностики порчи овощей, плодов и обнаружения в продуктах консервантов, канцерогенных веществ, пестицидов. С его помощью можно обнаружить в исследуемом образце присутствие вещества в концентрации 10^{-11} г/г.

Атомно-абсорбционный спектральный анализ основан на резонансном поглощении световой энергии свободными атомами анализируемых веществ, возникающем при пропускании пучка света через слой атомного пара. Метод атомной абсорбции обеспечивает рекордно низкие пределы обнаружения по многим элементам (в 1 см^3 раствора пробы можно определить содержание элемента в диапазоне 10^{-12} – 10^{-4} г). Атомно-абсорбционный спектральный анализ применяется для определения тяжелых металлов при проведении сертификации продовольственного сырья и пищевых продуктов. Используют однолучевые и двухлучевые атомно-абсорбционные спектрофотометры фирм *Hitachi*, *Varian*, *Bekman*, *Techtron*, *Perkin-Elmer*.

Для контроля качества продовольственных товаров также широко используются *электрохимические методы*. Наиболее распространенным для анализа водных экстрактов пищевых продуктов и воды является *потенциометрический (ионометрический) метод*. Этот метод широко используется для измерения pH, по величине которого можно судить о свежести мяса, молока, соков и других продуктов, а также

для количественного определения нитратов в свежей продукции растениеводства. Метод привлекает простотой, быстротой выполнения, возможностью вести определения в мутных и окрашенных средах.

Для количественного определения антиоксидантов в пищевых продуктах наиболее надежным представляется *амперометрический метод*. В условиях амперометрического детектирования возможен предел в интервале 10^{-9} – 10^{-12} г, а иногда и на уровне 10^{-15} г. В комбинации с высокоэффективной жидкостной хроматографией этим методом определяют содержание полифенолов в пищевых продуктах и напитках.

Хроматографические методы широко применяются при оценке пищевых продуктов, проведении сертификационных испытаний. Это наиболее эффективные методы разделения и анализа сложных смесей веществ. Они основаны на различии в распределении компонентов смеси между двумя фазами. Одна из фаз – это неподвижный слой твердого вещества или жидкости с большой поверхностью, другая фаза – подвижная – поток жидкости или газа, фильтрующегося через неподвижный слой. Процесс состоит из повторения большого числа элементарных актов сорбции (поглощения) – десорбции (выделения). Поскольку скорость сорбции и десорбции хоть немного, но отличается, то после повторения большого числа элементарных актов происходит разделение смеси на отдельные компоненты.

Существуют различные способы классификации хроматографических методов:

1. В зависимости от выбранного типа подвижной и неподвижной фаз – газовая, жидкостная хроматография.

2. В зависимости от механизма распределения веществ между подвижной и неподвижной фазами – адсорбционная, распределительная, ионообменная, осадочная, аффинная, эксклюзивная, молекулярная и хемосорбционная хроматография.

3. По технике выполнения – колоночная, плоскостная (бумажная и тонкослойная), капиллярная, хроматография в полях (электрических, магнитных и др.).

4. В зависимости от цели проведения хроматографического процесса – аналитическая, неаналитическая, препаративная, промышленная хроматография.

Надежным способом исследования липидов, аминокислот, нуклеотидов, сахаров, витаминов, алкалоидов и других соединений служит *тонкослойная хроматография*.

С помощью *газовой хроматографии* можно разделить смеси на отдельные компоненты и определить их количественное содержание.

Применяется она для обнаружения токсичных примесей (мышьяка, свинца, кадмия, алюминия и др.) в продовольственном сырье и пищевых продуктах.

Жидкостная хроматография высокого разрешения (высокоэффективная жидкостная хроматография) является компьютеризированным методом, позволяющим определить активные вещества и их соотношение с точностью до миллионных долей. Разновидностью жидкостной хроматографии, основанной на обмене ионов раствора на ионы твердой фазы, является *ионообменная хроматография* с кондуктометрическим детектированием. Метод широко используется для решения биохимических проблем в научных исследованиях. Для практических целей ионообменную хроматографию применяют для анализа аминокислот (см. тему 9).

Для анализа применяют хроматографы различных марок и производителей: «Цвет» (Россия), «Хром» (Чехия), *Varian* (США), *SEC-3000* (Италия).

Биохимические методы. В основе этих методов лежат биохимические процессы. Они используются для контроля качества сырья, контроля качества плодов и овощей в процессе хранения, оценки пищевой и биологической ценности пищевых продуктов, при проведении научно-исследовательских работ.

Микробиологические методы. Микробиологическое тестирование необходимо для обеспечения качества и безопасности продуктов.

В настоящее время для этих целей используется метод традиционного посева и тестирование *бактометром* (новейшая компьютерная диагностика на наличие микробиологического загрязнения). При анализе на микроорганизмы-возбудители пищевых заболеваний проводят специфические бактериологические анализы сырья.

С помощью микробиологических методов можно также определить содержание в пищевых продуктах витаминов, биологически активных веществ и других соединений.

Микроскопические методы применяются для качественного и частично количественного анализа порошкообразных продуктов, например, для изучения природы крахмала и состава кофейных напитков, установления подлинности продукта (чая, меда, молотых пряностей). С помощью этих методов также определяют наличие в товаре примесей (песка, земли) и паразитов (угриц – в овощах, финн и трихинелл – в мясе).

Физиологические (биологические) методы контроля широко используются при разработке новых продуктов питания, применении

новых, нетрадиционных видов сырья, новых пищевых добавок и новых упаковочных материалов. Этими методами исследуют радиопрокторные свойства, лечебный эффект, усвояемость, реальную энергетическую ценность, канцерогенность, токсичность продовольственного сырья и пищевых продуктов.

Исследования проводятся на подопытных животных, а клинические – на людях-добровольцах.

Товароведно-технологические методы. Эти методы определения качественных показателей применяют для изучения потребительских свойств в процессе потребления или реализации пищевых продуктов, а также для установления степени пригодности продукта к промышленной переработке. Так, при изучении хлебопекарных свойств муки обязательно проводят пробную выпечку хлеба и определяют в нем объемный выход, а также цвет и характер корки, пористость, цвет, эластичность, липкость мякиша и другие показатели.

Для *оценки радиоактивности* продовольственного сырья и пищевых продуктов применяют физические, химические, фотографические, биологические и математические методы.

Чаще используют физические методы (ионизационные, сцинтилляционные, колориметрические и др.), с помощью которых измеряют действие излучений и свойства твердых или жидких сред (используют различные счетчики, например, гамма-счетчик).

В основе химических методов лежит количественное определение изменений в химических растворах, которые возникают в результате поглощения энергии излучения (используют химические дозиметры).

Фотографический метод основан на измерении степени почернения фотоэмульсии (плотность почернения пропорциональна дозе облучения).

В биологических методах использована способность излучений изменять биологические объекты. Величину дозы оценивают по уровню летальности, возникновению онкологических заболеваний, хромосомных aberrаций, изменению окраски кожи и др. Однако эти методы не точны.

Математическими методами с помощью расчетов можно определить дозы проникнувших в живой организм и зафиксированных в его органах и тканях радионуклидов.

Для *идентификации генетически модифицированных источников* в сырье и пищевых продуктах применяют метод, основанный на *полимеразной цепной реакции (ПЦР)* с соответствующими праймерами (используют горизонтальный электрофорез). ПЦР обладает высокой чувствительностью, достоверностью, специфичностью и позволяет

выполнить анализ в течение 4–8 ч. Методом, основанным на асимметричной мультиплексной полимерной цепной реакции с последующей гибридизацией продуктов этой реакции на биологическом микрочипе, можно одновременно установить наличие или отсутствие в анализируемой пробе не менее 5 различных трансгенных последовательностей ДНК. Чувствительность метода – не менее 10^{-12} г ДНК.

Последние достижения в технологии и электронике ускорили развитие *сенсоров* – приборов, способных давать быструю и точную информацию о наличии каких-либо веществ в исследуемом объекте. В настоящее время разработаны сенсоры для определения сахаров, органических кислот, спиртов, витаминов, антибиотиков, пептидов, а также неорганических соединений (аммиака, нитратов, нитритов, сульфидов, сульфатов, фосфатов).

Тема 1. ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБЫ К АНАЛИЗУ

Проведение анализа начинают с отбора и подготовки пробы. Отбор и подготовка пробы зависят от природы анализируемого объекта и от способа измерения аналитического сигнала. Приемы и порядок отбора пробы и ее подготовки строго регламентируются нормативными документами.

Отбор пробы. Для проведения анализа берут так называемую *среднюю (представительную) пробу*. Это небольшая часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой должны быть идентичны во всех отношениях среднему составу и свойствам исследуемого объекта. Различают генеральную, лабораторную и анализируемую пробы.

Генеральная (первичная, большая, грубая) проба отбирается непосредственно из анализируемого объекта в количестве от 1 до 60 кг. Из генеральной пробы путем ее сокращения отбирают *лабораторную* пробу (от 1 до 25 кг). Одну ее часть используют для предварительных исследований, другую – для арбитражных анализов, третью – непосредственно для анализа (*анализируемая проба*). В случае необходимости пробу измельчают и усредняют. Для анализируемой пробы проводят несколько определений компонента: из отдельных навесок 10–1 000 мг (если анализируемый объект – твердое вещество) или аликвот (если анализируемый объект – жидкость или газ). Анализируемая проба должна быть представительной, но не очень большой.

При отборе пробы необходимо учитывать следующее: агрегатное состояние анализируемого объекта (способы отбора различны для га-

зов, жидкостей и твердых веществ); неоднородность анализируемого материала; размер частиц, с которых начинается неоднородность; требуемую точность оценки содержания компонента во всей массе анализируемого объекта в зависимости от задачи анализа и природы исследуемого объекта. Необходимо учитывать возможность изменения состава объекта и содержания определяемого компонента во времени (например, изменение концентрации компонентов в пищевых продуктах).

Отбор пробы газов. Смеси газов гомогенны, поэтому генеральная проба может быть относительно небольшой и ее отбор не представляет трудностей. Пробу газа отбирают, измеряя его объем при помощи вакуумной мерной колбы или бюретки с соответствующей запорной жидкостью; часто конденсируют газ в ловушках разного типа при низких температурах. В замкнутой емкости (например, цех предприятия) пробу газа отбирают в разных точках, объемы газа смешивают или анализируют отдельно каждую пробу.

При отборе пробы из потока газа используют *метод продольных струй* и *метод поперечных сечений*. Метод продольных струй применяют, когда состав газа вдоль потока не меняется. Если состав газа вдоль потока меняется, то пробы берут на определенных расстояниях (часто через специальные отверстия в трубах) вдоль потока.

Поскольку состав анализируемых газов часто меняется во времени в зависимости от состояния атмосферы, температуры в помещениях и других условий, то пробы усредняют или анализируют отдельно объемы газов, отобранные в разное время.

Отбор пробы жидкостей. Пробу гомогенной жидкости отбирают при помощи соответствующих пипеток, бюреток и мерных колб из общей емкости после тщательного перемешивания. При анализе большого объема жидкости отбор пробы проводят на разной глубине и в разных местах емкости. Для отбора проб на разной глубине используют специальные пробоотборные устройства – *батометры* различной конструкции (цилиндрический сосуд вместимостью 1–3 л, закрывающийся сверху и снизу крышками). Отбор гомогенной жидкости из потока проводят через определенные интервалы времени и в разных местах.

Пробы гетерогенных жидкостей отбирают не только по объему, но и по массе. В одних случаях жидкость гомогенизируют, в других – добиваются полного ее расслоения. Гомогенизацию проводят, изменяя температуру, перемешивая жидкость или подвергая ее вибрации. Если гомогенизировать жидкость невозможно, то ее расслаивают и отбирают пробу каждой фазы, используя при этом специальные про-

боотборники с большим числом забирающих камер. Размер генеральной пробы жидкости обычно невелик и не превышает нескольких литров или килограммов.

Отбор пробы твердых веществ. При отборе генеральной, лабораторной и анализируемой пробы твердых веществ оптимальная масса проб обусловлена неоднородностью анализируемого объекта, размером частиц, с которых начинается неоднородность, и требованиями к точности анализа, обычно определяемой погрешностью в отборе пробы.

Способы отбора генеральной пробы твердого вещества различны для веществ, находящихся в виде целого (слиток, стержни и др.) или сыпучего продукта. При пробоотборе от целого твердого объекта необходимо учитывать, что он может быть неоднороден, поэтому при отборе пробы его либо дробят, если вещества хрупкие, либо распиливают через равные промежутки, либо высверливают в разных местах образца.

При отборе пробы сыпучих продуктов массу исследуемого объекта перемешивают и пробу отбирают в разных местах емкости и на разной глубине, используя при этом специальные щупы-пробоотборники.

После отбора генеральной (или лабораторной) пробы твердого вещества осуществляют процесс гомогенизации, включающий операции *измельчения* и *просеивания*. Пробы, содержащие крупные куски, разбивают в дробильных машинах и мельницах разного типа, меньшие частицы измельчают в шаровых мельницах и специальных ступках. Для тонкого измельчения используют фарфоровые, агатовые, яшмовые и кварцевые ступки с пестиками из такого же материала.

Во избежание потерь в процессе измельчения периодически отделяют крупные частицы от мелких просеиванием и растирают их отдельно. Операции измельчения и просеивания чередуют до тех пор, пока не получают достаточно растертую однородную пробу.

Следующий этап отбора пробы – *усреднение*, включающее операции перемешивания и сокращения пробы. Перемешивание проводят механически в емкостях, перекачиванием из угла в угол на различных плоскостях. Сокращение пробы проводят способами квартования, шахматного отбора и механического делителя. Степень сокращения может быть определена заранее на основании расчета величины генеральной и анализируемой проб, которые получают в результате последовательного уменьшения объема анализируемого объекта.

Потери и загрязнения при отборе пробы. Хранение пробы. В процессе отбора и хранения пробы возможны потери определяемого компонента, внесение загрязнений, изменение химического состава,

что приводит к увеличению общей погрешности анализа.

Потери в виде пыли можно в заметной степени уменьшить просеиванием пробы при измельчении. Другой возможный источник ошибок при отборе и хранении пробы – потеря летучих продуктов вследствие изменения температурного режима при хранении или разогрева при измельчении твердых образцов. Большие потери могут быть также вследствие адсорбции определяемого компонента на поверхностях емкостей для отбора и хранения пробы.

Состав анализируемого объекта может меняться за счет проходящих в нем химических реакций (разложения компонентов, окисления их при взаимодействии с атмосферным кислородом). Например, концентрация пестицидов в растениях, почве и пищевых продуктах со временем значительно понижается вследствие их химических превращений. Погрешности, обусловленные внешними загрязнениями, особенно велики при определении примесей компонентов, их следовых количеств. Поэтому при растирании образцов используют ступки из особо твердых материалов и хранят пробы в посуде из особых сортов стекла или полиэтилена. Например, пробы воды для определения кремния отбирают только в полиэтиленовые бутылки. При определении органических соединений предпочтительнее посуда из стекла.

Важными являются методы хранения и консервации пробы. В отдельных случаях для сохранения определяемого компонента его экстрагируют органическими растворителями или адсорбируют на различных твердых веществах. Пробы можно стабилизировать на несколько часов охлаждением до 0 °С и на несколько месяцев – резким охлаждением до –20 °С. Для консервирования определяемых компонентов добавляют разные консерванты (кислоты, образующие комплексные соединения вещества и др.). Хранят пробы в условиях, гарантирующих постоянство их состава в отношении тех компонентов, которые предполагается определять, при этом учитывают комплекс условий (температура, освещенность, материал посуды и т. д.).

Подготовка пробы к анализу. При подготовке пробы к анализу можно выделить три основные стадии:

- высушивание;
- разложение (чаще с переводением пробы в раствор);
- устранение влияния мешающих компонентов.

Высушивание пробы. Анализируемый образец содержит, как правило, переменное количество воды. Это может быть химически несвязанная вода, например, *адсорбированная* на поверхности пробы твердого вещества, *сорбированная* щелями и капиллярами аморфных веществ (крахмал, белок), *окклюдирующая* полостями минералов,

руд, горных пород. Анализируемый объект может также содержать химически связанную воду. Это может быть *кристаллизационная* (например, в соединениях $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) или *конституционная* вода, выделяющаяся в результате разложения вещества при нагревании. Часть химически связанной воды может теряться в процессе отбора и хранения пробы.

Для установления состава объекта и получения воспроизводимых результатов необходимо удалить влагу из образца, высушив его до постоянной массы. Чаще всего анализируемый образец высушивают на воздухе или в сушильных шкафах при температуре $+105 \dots +120^\circ\text{C}$ в течение 1–2 ч или в эксикаторах над влагопоглощающими веществами (прокаленный хлорид кальция, фосфорный ангидрид). Длительность и температуру высушивания образца, зависящие от его природы, устанавливают заранее методом термогравиметрии. Воду определяют гравиметрически косвенным или прямым методом. В косвенном методе о содержании воды судят по потере массы анализируемой пробы при ее высушивании или прокаливании. Прямой гравиметрический метод основан на поглощении выделившейся из образца воды подходящим поглотителем. О содержании воды судят по увеличению массы предварительно взвешенного поглотителя.

Для определения воды также применяют титриметрический метод, газожидкостную хроматографию и инфракрасную спектроскопию.

Разложение образцов. Переведение пробы в раствор. Способы разложения делят на сухие и мокрые. К *сухим* относят термическое разложение, плавление и спекание с различными веществами (солями, оксидами, щелочами и их смесями), к *мокрым* – растворение анализируемой пробы в различных растворителях.

Растворитель должен растворять пробу быстро, в достаточно мягких условиях и не мешать на последующих стадиях анализа. Лучшим растворителем является вода. Для растворения органических соединений применяют органические растворители (спирты, хлорированные углеводороды, кетоны). В отдельных случаях используют смесь воды и смешивающегося с ней органического растворителя (например, смесь воды и этанола).

При *мокрой* способе разложения пробы часто применяют различные кислоты высокой степени очистки и их смеси при нагревании с использованием сосудов из соответствующего (инертного к кислотам) материала. Лучшим растворителем для многих металлов является соляная кислота. Для ускорения разложения кислотами иногда используют катализаторы (например, ферменты). Для обеспечения разложения веществ, не взаимодействующих с реагентами при обычной

температуре и давлении, растворение проб часто проводят в автоклавах.

Выбор сухого способа разложения (сплавление, спекание и термическое разложение) определяется задачей анализа, природой разлагаемого вещества, выбранным методом определения компонентов, наличием необходимой аппаратуры.

Сплавление как метод разложения пробы сухим способом чаще используют при анализе неорганических веществ.

При сплавлении тонко измельченный образец перемешивают с 8–10-кратным избытком реагента (плавня) и нагревают (+300...+1 000 °С) до получения прозрачного сплава. Сплавление считается законченным, когда масса в тигле становится совершенно однородной, прозрачной и легкоподвижной. После охлаждения застывшую массу растворяют в воде или кислотах. При сплавлении используют щелочные, кислые и окислительные плавни.

Спекание – это взаимодействие веществ при повышенной температуре в твердой фазе, основанное на высоком химическом сродстве компонентов пробы к введенным реагентам, на диффузии и реакциях обмена. В отдельных случаях спекание позволяет провести разложение пробы быстрее и проще, способствует уменьшению количества загрязнений, поскольку при этом часто используют меньший (двух- или четырехкратный) избыток реагентов и менее высокие температуры. Спекание проводят обычно со смесью карбонатов щелочных металлов и оксидов магния, кальция или цинка. Рекомендуется использовать спекание при разложении проб силикатов, сульфидов, оксидов металлов.

Сухое озоление (термическое разложение, сожжение) наиболее распространено при вскрытии проб органического происхождения в токсикологическом анализе следовых содержаний примесей металлов. Сухое сожжение органических веществ проводят под действием кислорода воздуха или кислорода из баллона. Большинство пищевых продуктов сгорает при температуре +550...+600 °С (таблица 1.1).

Преимуществом сухого озоления является простота аппаратуры (термопечи и тигли), минимум внимания оператора, отсутствие загрязнений от реактивов; недостатком – возможность потерь легколетучих элементов (Hg, As, Se, Te), взаимодействие с материалом тигля и длительность процесса. Широкое распространение получило сухое сожжение с озоляющими добавками (окислители, разбавители, плавни, вещества, препятствующие улетучиванию элементов).

Сухой способ используют тогда, когда мокрый способ не дает удовлетворительных результатов, поскольку возрастает вероятность и

величина погрешностей, особенно при сплавлении.

Таблица 1.1 – Температура озоления некоторых материалов (определение общей зольности)

Анализируемый материал	Навеска, г	t , °С
Злаки	3–5	600
Мука, мучные продукты	3–5	550
Крахмал	3–5	800
Варенье, фруктовый сок	25	525
Кофе, чай	5–10	525
Какао	2–5	600
Сахар	5–10	525
Мед	5–10	600
Орехи	5–10	525
Пряности	2	550–600
Молоко, сливки	5	500
Сыр	1	550
Желатин	5	550
Мясо	3–7	550

Пиролиз – процесс термического разложения в отсутствие веществ, реагирующих с разлагаемым соединением. При пиролизе органических веществ характеристические фрагменты органических соединений появляются главным образом в интервале +300...+700 °С. Неорганические вещества разлагаются, как правило, при температурах +1 000...+1 500 °С.

Пиролиз желательно проводить в атмосфере инертного газа (азот, гелий) или в вакууме при большой скорости нагрева. Его проводят различными способами: прокалывают пробу в тигле или небольшой лодочке в печи, наносят образец на металлическую проволоку или спираль и нагревают их до нужной температуры, помещают вещество в вакуумированную или заполненную инертным газом стеклянную или кварцевую трубку и также нагревают ее до необходимой температуры. Кроме того, применяют облучение лазером, потоком электронов высокой энергии, нагревание смеси пробы с ферромагнитным материалом (например, с порошком железа) в высокочастотном электрическом поле и т. д.

Пиролиз чаще используют при анализе органических веществ, особенно полимеров. Газообразные продукты пиролиза определяют различными аналитическими методами (газовая хроматография, ультрафиолетовая (УФ-) и инфракрасная (ИК-) спектроскопия, масс-спектро-

метрия).

Высокоэффективным способом окислительной минерализации является разложение образцов с помощью *низкотемпературной кислородной плазмы*, предполагающее пропускание газообразного кислорода под давлением 133–665 Па через высокочастотное электрическое поле. Этот способ успешно используют для определения Zn, Cd, Pb и Cu методом дифференциальной инверсионной вольтамперометрии наряду с методом мокрого озоления в смеси хлорной и азотной кислот. Достоинствами метода являются отсутствие опасности загрязнения пробы материалом сосуда или реагентами, а также селективность (отделение органической части от неорганической), что важно при анализе почв, медико-биологических образцов, объектов животного и растительного происхождения.

При *микроволновом разложении* пробы источником тепла для мокрой минерализации веществ является энергия микроволнового (МВ) излучения (300–30 000 МГц), приводящая к быстрому разогреву всего объема образца, поглощающего МВ-энергию. В результате вместо 1–2 ч для полного разложения проб кислотой требуется 10–15 мин, а температура кипения достигается в течение 2 мин.

Современные способы измерения температуры и давления непосредственно в МВ-печи позволили определить температуры разложения основных компонентов пищевых продуктов азотной кислотой под давлением (углеводы – 140 °С, белки – 150 °С, жиры – 160 °С). Достаточно 10 мин для полного разложения азотной кислотой всех компонентов пищевых продуктов. Использование МВ-печей позволяет автоматизировать процесс подготовки пробы и значительно ускорить ход анализа. При разложении различных проб в микроволновом поле в большинстве случаев используют смесь ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$).

Использование ультразвука в подготовке пробы. При ультразвуковой (УЗ) обработке пробы происходит дробление частиц, увеличение поверхности перемешивания, образование эмульсий с большой поверхностью контакта. УЗ-обработка в подготовке проб пищевых продуктов и объектов окружающей среды применяется для перемешивания и измельчения материалов.

Фотохимическая подготовка пробы широко используется при определении органических веществ, углерода, азота и фосфора, присутствующих в воде. За последние годы увеличилось применение ультрафиолета в подготовке проб биологических объектов и пищевых продуктов. Особое место занимает УФ-минерализация органических веществ в катодной адсорбционной вольтамперометрии.

Электрохимический метод подготовки пробы основан на том, что в присутствии обычно хлорид-ионов ведется прямое анодное окисление органических веществ либо косвенное их окисление через реакции с частицами генерированных окислителей. Преимуществом этого метода является минимальное загрязнение проб из-за отсутствия окисляющих реактивов и возможность совмещения подготовки пробы с определением тяжелых металлов. Данный метод эффективен при обработке проб, содержащих органические вещества в малых количествах, например, в природных водах.

Экстракция. Для извлечения из проб пищевых продуктов органических веществ используется *экстракция* – процесс распределения вещества между двумя или более несмешивающимися фазами. С целью усиления экстракции в одну из фаз экстракционной системы вносят экстрагент. При анализе пищевых продуктов в качестве экстрагентов используют воду, спирты, бензол, ацетон, дихлорметан и др. Выбор экстрагента зависит от природы пищевых продуктов. Экстракционный способ имеет недостаток – необходимость отгонки значительных объемов растворителя, что может привести к потерям веществ, особенно летучих или образующих с растворителем азеотропные смеси.

Жидко-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) – классический способ извлечения пестицидов из водных образцов при использовании дихлорметана. В настоящее время появилась *микроЖЖЭ* – экстракция из большого объема воды (400 мл) очень малым объемом растворителя (500 мкл), которая применяется для подготовки пробы для анализа методом газовой хроматографии без стадии испарения, что важно для определения высоколетучих соединений. В сравнении с твердофазной экстракцией данный метод подготовки пробы является более быстрым и дешевым.

Твердофазная экстракция применяется при анализе природных вод, пестицидов и продуктов их распада. Ее преимущества – экономия времени и растворителей, исключение опасности образования эмульсий, возможность выделения следовых количеств аналита и автоматизации.

Сверхкритическая жидкостная экстракция является относительно новым методом, применяемым для извлечения веществ с помощью специальных экстрагентов – «сверхкритических» жидкостей (жидкие CO₂, NH₃, пропан, бутан и др.). Сверхкритическая жидкостная экстракция используется для анализа пестицидов в почвах, тканях растений и животных.

Тема 2. ПОГРЕШНОСТИ АНАЛИЗА, ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ТОЧНОСТИ МЕТОДИК

2.1. Аналитический сигнал. Методы измерения

После отбора и подготовки пробы наступает стадия химического анализа, на которой и проводят обнаружение компонента или определение его количества. С этой целью измеряют аналитический сигнал. В отдельных случаях возможно непосредственное определение его содержания. Так, например, при гравиметрическом методе иногда прямо измеряют массу определяемого компонента, например, влаги или химического элемента. В большинстве методов *аналитическим сигналом служит среднее из измерений физической величины, функционально связанной с содержанием определяемого компонента*. Это могут быть сила тока, электродвижущая сила системы, оптическая плотность, интенсивность излучения и т. д.

В случае необходимости обнаружения какого-либо компонента обычно фиксируют *появление* аналитического сигнала – появление осадка, окраски, линии в спектре, – которое должно быть надежно зафиксировано. При определении количества компонента измеряется *величина* аналитического сигнала: масса осадка, сила тока, интенсивность линии спектра и т. д. Затем рассчитывается содержание компонента с использованием функциональной зависимости «аналитический сигнал – содержание» ($y = f(c)$), которая устанавливается расчетным или опытным путем и может быть представлена в виде формулы, таблицы или графика. Содержание при этом может быть выражено абсолютным количеством определяемого компонента в молях, в единицах массы или через соответствующие концентрации.

При измерении аналитического сигнала учитывают наличие *полезного аналитического сигнала*, являющегося функцией содержания определяемого компонента, и *аналитического сигнала фона*, обусловленного примесями определяемого компонента и мешающими компонентами в растворах, растворителях и матрице образца, а также шумами, возникающими в измерительных приборах, усилителях и другой аппаратуре. Обычно аналитический сигнал фона учитывают при проведении *контрольного (холостого) опыта*, когда через все стадии химического анализа проводится проба, не содержащая определяемого компонента. Полезным сигналом при этом будет аналитический сигнал, равный разности измеренного аналитического сигнала и ана-

литического сигнала фона.

На основании существующей зависимости между аналитическим сигналом и содержанием находят концентрацию определяемого компонента, используя методы градуировочного графика, стандартов или добавок. Наиболее распространен *метод градуировочного графика*. При этом в координатах «аналитический сигнал – содержание компонента» строят график с использованием образцов сравнения с различным и точно известным содержанием определяемого компонента. Затем, измерив величину аналитического сигнала (y) в анализируемой пробе, находят содержание определяемого компонента (c) по градуировочному графику (рисунок 2.1).

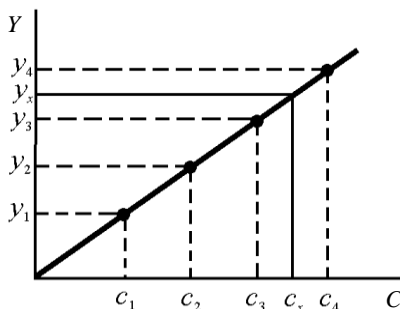


Рисунок 2.1 – Метод градуировочного графика

Чаще всего используют прямолинейные градуировочные графики, построенные для определенного диапазона определяемых содержаний.

Используя *метод стандартов*, измеряют аналитический сигнал в образце сравнения (эталонном образце) с известным содержанием компонента и в анализируемой пробе: $y_{эм} = Sc_{эм}$ и $y_x = Sc_x$, где S – коэффициент пропорциональности.

Если определенное в идентичных условиях значение S заранее известно, то можно провести расчет по формуле

$$c_x = \frac{y_x}{S}. \quad (2.1)$$

Обычно же применяют соотношение

$$\frac{y_{эм}}{y_x} = \frac{c_{эм}}{c_x}, \quad (2.2)$$

откуда

$$c_x = \frac{y_x c_{эм}}{y_{эм}}. \quad (2.3)$$

В тех случаях, когда при определении малых количеств компонента нужно учесть влияние матрицы образца на величину аналитического сигнала, часто используют *метод добавок* (расчетный и графический).

При определении содержания *расчетным методом* берут две аликвоты раствора анализируемой пробы и в одну из них вводят добавку определяемого компонента известного содержания. В обеих пробах измеряют аналитический сигнал (y_x и $y_{x+доб}$). Неизвестную концентрацию определяемого компонента рассчитывают по следующей формуле:

$$c_x = \frac{y_x V_{доб} c_{доб}}{y_{x+доб} V_{доб} + (y_{x+доб} - y_x) V}, \quad (2.4)$$

где $V_{доб}$ и $c_{доб}$ – объем и концентрация добавленного раствора определяемого компонента;

V – аликвота анализируемой пробы.

При определении содержания компонента *графическим методом* берут n аликвот анализируемой пробы (1, 2, 3, ..., n). В аликвоты вводят известные возрастающие количества определяемого компонента. Во всех аликвотах измеряют аналитический сигнал и строят график в координатах «аналитический сигнал – содержание определяемого компонента». Экстраполяция полученной прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, расположенный слева от условного нуля координат, величина которого в выбранном масштабе и единицах измерения соответствует искомому содержанию (c_x) определяемого компонента (рисунок 2.2).

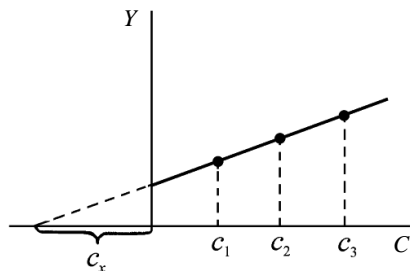


Рисунок 2.2 – Метод добавок

Метод стандартов и метод добавок применимы для линейной градуировочной функции. Метод градуировочного графика допускает использование как линейной, так и нелинейной функций «аналитический сигнал – содержание». В последнем случае требуется большее число экспериментальных данных, и результат определения содержания компонента бывает, как правило, менее точным. Во всех рассмотренных способах используют образцы сравнения (эталоны) с точно установленным содержанием компонента.

Методы анализа, использующие образцы сравнения, – это так называемые *относительные методы* химического анализа. *Абсолютных (безэталонных) методов* в аналитических исследованиях немного (например, методы гравиметрии, прямой кулонометрии, некоторые варианты радиохимических методов).

Наиболее надежные результаты получают, когда в качестве образцов сравнения используют *стандартные образцы* – специально приготовленные материалы, состав и свойства которых достоверно установлены и официально аттестованы специальными государственными метрологическими учреждениями.

При проведении химического анализа обычно не ограничиваются *единичным определением*, а проводят несколько *параллельных определений* (как правило, 3–5) для одной и той же пробы в одинаковых условиях. Средний результат параллельных определений называют результатом анализа и обозначают через s или x . Отклонение результата анализа от истинного содержания определяемого компонента (μ) называют *погрешностью*, или *ошибкой* определения. Наряду с обнаружением или определением содержания компонента важна оценка достоверности полученных результатов, погрешностей измерения.

2.2. Погрешности анализа. Представление результатов анализа

Существуют две основные метрологические характеристики, по которым судят о результатах анализа:

- воспроизводимость результатов определений;
- правильность, т. е. соответствие полученного результата содержанию определяемого компонента в пробе.

Метрологическое обеспечение количественного анализа основывается на методах математической статистики; при этом используют следующие общие термины:

- *Переменная* (variable; x), или *случайная, величина* – измеренная или рассчитанная численная величина или характеристика. Соответ-

ствующая численная величина может быть использована для статистической обработки. Переменная величина, например, может быть измеренной величиной или результатом.

- *Истинная величина* (true value; μ , τ) – величина, которая характеризует некий параметр, однозначно определенный в условиях, существующих в то время, когда данный параметр рассматривается. Это идеальная величина, которую можно достичь только в случае, когда устранены все источники погрешностей измерения и выбрана вся генеральная совокупность.

- *Воспроизводимость* (precision, reproducibility) – степень близости между независимыми результатами измерений, полученными при использовании экспериментальной методики при оговоренных условиях. Чем меньше случайная погрешность эксперимента, влияющая на результат, тем точнее данная методика. Мерой воспроизводимости или невоспроизводимости служит *абсолютное* (S) или *относительное* (S_r) стандартное отклонение, вычисляемое из результатов нескольких параллельных наблюдений. На основании данных Международного словаря основных и общих метрологических терминов (International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology. ISO, 1993) термин часто используют в смысле «правильность». Чтобы избежать путаницы в употреблении терминов, следует четко представлять, что воспроизводимость (precision) относится только к дисперсии, но не к отклонению от истинного (в традиционном понимании) значения.

- *Сходимость* (repeatability) – степень согласованности независимых результатов, полученных при помощи одного и того же метода или идентичного анализируемого материала в одинаковых условиях (один и тот же исполнитель, тот же прибор, та же лаборатория и незначительные интервалы между измерениями). Мерой сходимости является *стандартное отклонение* (standard deviation), употребляемое с уточняющим термином, т. е. стандартное отклонение сходимости (repeatability standard deviation).

- *Правильность* (accuracy) и *прецизионность* (precision). Правильность – степень близости результата измерений к истинному или условно истинному (действительному) значению измеряемой величины или, в случае отсутствия эталона измеряемой величины, – степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений (или результатов испытаний) к принятому опорному значению. Показателем правильности обычно является значение систематической погрешности.

В свою очередь, *прецизионность* – это степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных

установленных условиях. Эта характеристика зависит только от случайных факторов и не связана с истинным или условно истинным значением измеряемой величины. *Мера прецизионности* обычно вычисляется как стандартное (среднеквадратическое) отклонение результатов измерений, выполненных в определенных условиях. Количественные значения мер прецизионности существенно зависят от заданных условий. Экстремальные показатели прецизионности – повторяемость, сходимостъ и воспроизводимостъ – регламентируют в большинстве государственных стандартов как методы.

- *t-распределение Стьюдента* – это непрерывное одномерное распределение с одним параметром – количеством степеней свободы. Форма распределения Стьюдента похожа на форму нормального распределения (чем больше число степеней свободы, тем ближе распределение к нормальному). Отличием является то, что хвосты распределения Стьюдента медленнее стремятся к нулю, чем хвосты нормального распределения. Обычно распределение Стьюдента появляется в задачах, связанных с оценкой математического ожидания нормально распределенных случайных величин.

Пусть x_1, \dots, x_n – независимые случайные величины, нормально распределенные с математическим ожиданием (μ) и дисперсией (σ^2). Тогда можно получить следующие оценки для параметров μ и σ^2 :

$$\tilde{\mu} = \frac{1}{n}(x_1 + \dots + x_n); \quad (2.5)$$

$$\tilde{\sigma} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \tilde{\mu})^2. \quad (2.6)$$

При этом оценка математического ожидания не равна в точности μ , а лишь колеблется вокруг этой величины. Разность истинного математического ожидания и рассчитанного на основе выборки, поделенная на масштабирующий коэффициент

$$T = \frac{\tilde{\mu} - \mu}{\sigma : \sqrt{n}}, \quad (2.7)$$

имеет распределение, которое называется распределением Стьюдента с n степенями свободы.

- *Случайная величина, случайная переменная* (random value, random variable) – всякая наблюдаемая величина, изменяющаяся при повторении общего комплекса условий, в которых она возникает. Она принимает в зависимости от случая те или иные значения с определен-

ными вероятностями. Таким образом, ее значения образуют множество элементарных случайных событий. Распределение вероятностей случайных величин служит ее важнейшей характеристикой. Случайные величины бывают дискретные и непрерывные в зависимости от того, какое множество событий (дискретное или непрерывное) «пробегают» их значения.

Нормированная случайная величина – это отношение данной случайной величины к ее квадратичному отклонению.

• *Нормальное распределение (распределение Гаусса)* используется при оценке надежности изделий, на которые воздействует ряд случайных факторов, каждый из которых незначительно влияет на результирующий эффект (нет доминирующих факторов). Известно, что сумма достаточно большого числа независимых (или слабо зависимых) случайных величин, подчиненных каким угодно законам распределения (при соблюдении некоторых нежестких ограничений), приближенно подчиняется нормальному закону, и это выполняется тем точнее, чем большее количество случайных величин суммируется. Основное ограничение, налагаемое на суммируемые случайные величины, состоит в том, чтобы они все равномерно играли в общей сумме относительно малую роль. Если это условие не выполняется и, например, одна из случайных величин окажется по своему влиянию на сумму резко преобладающей над всеми другими, то закон распределения этой преобладающей случайной величины наложит свое влияние на сумму и определит в основных чертах ее закон распределения.

Классификация погрешностей. Погрешности классифицируются по способу выражения и характеру причин, вызывающих погрешности.

1. По способу выражения (вычисления) погрешности подразделяют на абсолютные и относительные.

Погрешность результата (измерения, определения и т. п.) (error of result; e) – отклонение результата (измерения, определения и т. п.) от истинного значения (μ) измеряемой величины:

$$e = \bar{X} - \mu. \quad (2.8)$$

Если необходимо, то рассчитывают погрешности единичных определений ($e_1 = X_1 - \mu$).

Погрешности могут быть положительными или отрицательными в зависимости от того, завышает или занижает погрешность результат анализа.

Погрешность измерения, выраженная в единицах измеряемой ве-

личины, называется **абсолютной погрешностью** измерения.

Относительная погрешность (relative error, e_r) – это погрешность, деленная на истинное значение:

$$e_r = \frac{e}{\mu} = \frac{|\bar{X} - \mu|}{\mu}. \quad (2.9)$$

Относительную погрешность в процентах (percentage relative error, $e_r(\%)$) получают умножением величины относительной погрешности на 100:

$$e_r(\%) = \frac{e}{\mu} = \frac{|\bar{X} - \mu|}{\mu} \cdot 100. \quad (2.10)$$

2. По характеру причин, вызывающих погрешности, различают систематические, случайные и грубые погрешности (промахи).

Случайные погрешности – это погрешности измерения, изменяющиеся случайным образом при повторных измерениях одной и той же величины, проведенных с одинаковой тщательностью. Причины появления случайных погрешностей неизвестны. Случайные погрешности определяют воспроизводимость метода анализа, делают неточным результат анализа. Они могут изменять результат измерения в обе стороны, увеличивая или уменьшая его. Случайные погрешности не могут быть исключены из результатов измерений, но при определенном числе повторных измерений могут быть учтены, если известны *числовые характеристики закона распределения случайных погрешностей измерений*. Эти числовые характеристики устанавливают связь между истинным значением величины и значениями величины, полученными из измерений. Такого рода связь определяет вероятность того, что истинное значение величины находится внутри определенного интервала значений этой величины.

Грубыми погрешностями (промахами) называют погрешности измерения (определения), которые существенно превышают ожидаемые при данных условиях. Они, как правило, обусловлены небрежностью или некомпетентностью экспериментатора.

Систематическая погрешность – составляющая погрешности результата измерения (определения), остающаяся постоянной или закономерно изменяющаяся при повторных измерениях (определениях) одной и той же величины. Систематическая погрешность вызывается постоянно действующей причиной. Наличие и величина систематических погрешностей характеризуют *правильность* методики анализа и ее результата. *Систематические погрешности делают неверным сам*

анализ.

Систематические погрешности рассматриваются как *погрешности, величину которых можно измерить и учесть*.

По характеру влияния на конечный результат систематические погрешности подразделяют на *аддитивные (постоянные)*, не зависящие от содержания определяемого компонента, и *мультипликативные (пропорциональные)*, зависящие от содержания определяемого компонента. Аддитивные погрешности возникают, например, при неучете холостого сигнала в инструментальных методах анализа; мультипликативные – в титриметрии при неправильной установке титра (концентрации) титранта. Мультипликативные погрешности весьма эффективно обнаруживаются и устанавливаются методом стандартных добавок.

Перечислить все источники систематических погрешностей невозможно. Типичными составляющими погрешности измерений являются методические, инструментальные составляющие и погрешности, вносимые оператором, – субъективные (индивидуальные) погрешности.

Индивидуальные (субъективные) погрешности возникают в результате незнания, небрежности, предвзятости или физических недостатков экспериментатора. Например, они могут появляться при неправильном перенесении пробы, в частности, во время отбора и перенесения аликвотного объема мерной пипеткой при выдувании из нее раствора для «ускорения» анализа.

Инструментальные погрешности – погрешности, обусловленные несовершенством приборов или влиянием на них внешних факторов, прежде всего, температуры окружающего воздуха.

Систематические погрешности этого вида можно устранить, калибруя мерную посуду при соответствующей температуре. Периодическая поверка аналитических приборов сводит к минимуму систематическую составляющую инструментальных погрешностей.

Основной вклад в общую погрешность вносят *методические* погрешности, которые обусловлены методикой определения. Методические погрешности могут быть обусловлены погрешностями отбора пробы, переведения пробы в удобную для анализа форму, операциями концентрирования и разделения компонентов.

Типичной и наиболее широко распространенной методической погрешностью титриметрических методов анализа является *индикаторная ошибка*. Она возникает при фиксировании конечной точки титрования.

При обработке результатов анализа систематические погрешности должны быть выявлены и устранены или по возможности оценены.

Для обнаружения систематической погрешности одним из ниже-

приведенных способов проверяют значимость различия:

- между результатом анализа стандартного образца (СО) состава (standard reference materials – SRM) или аттестованной смеси (АС), который получают с помощью разработанной или используемой методики, и аттестованным содержанием (паспортными данными) определяемого компонента в СО или в АС (это самый надежный способ выявления систематической погрешности и аттестации на правильность метода или методики анализа);

- между результатами анализа, полученными с помощью данной и альтернативной (арбитражной) методик анализа;

- между результатами анализа, полученными в данной и альтернативной (арбитражной) лабораториях;

- между результатами анализа, полученными с использованием двух разных навесок анализируемого вещества (*метод варьирования, варьирования величины пробы*); удваивая (*способ удвоения*) или увеличивая размер пробы в кратное число раз, можно обнаружить по изменению найденного содержания определяемого компонента *постоянную (аддитивную) систематическую погрешность*;

- между результатом анализа данного вещества и содержанием определяемого компонента в этом веществе, рассчитанном из результата анализа вещества с известной добавкой определяемого компонента (*метод добавок*).

Во всех указанных случаях значимость различия между сравниваемыми результатами a_1 и a_2 устанавливают при помощи t -критерия. Систематическую погрешность считают значимой, если:

$$\frac{|a_1 - a_2|}{\bar{S} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} > f(P, f = n_1 + n_2 - 2), \quad (2.11)$$

где

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{S_1^2(n_1 - 1) + S_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}}, \quad (2.12)$$

где S_1^2 и S_2^2 – дисперсии, характеризующие случайное рассеяние результатов для a_1 и a_2 , соответственно;

n_1 и n_2 – число опытов при получении результатов a_1 и a_2 ;

P – доверительная вероятность;

f – число степеней свободы.

Одним из способов уменьшения и устранения систематической погрешности является *релятивизация* (от англ. *relative* – относительный), когда в идентичных условиях проводят отдельные операции таким образом, что происходит нивелирование систематических погрешностей, например, проведение контрольного опыта. При этом происходит нивелирование погрешностей, обусловленных загрязнениями из реактивов, воды, используемой посуды; погрешностей стадии пробоподготовки и т. д.

Погрешности невыясненной природы – это погрешности, значения которых неизвестны, трудно выявить и исключить. Их можно обнаружить лишь после устранения прочих систематических погрешностей и последующего тщательного исследования всех стадий, операций и условий проведения анализа. Обычно в таких случаях используют прием *рандомизации* (от англ. *random* – случайно) – переводение систематических погрешностей в разряд случайных. Возможность рандомизации основана на том, что систематическая погрешность единичного явления (метода, прибора, исполнителя анализа) при рассмотрении ее в более широком классе однотипных явлений (группа методов, серия приборов, коллектив аналитиков) становится величиной переменной, т. е. приобретает черты случайной погрешности и оценивается с применением методов математической статистики.

2.3. Статистическая обработка результатов прямых равноточных наблюдений (определений)

Все измерения в метрологии делятся на *прямые* и *косвенные*.

При прямых непосредственных измерениях числовое значение измеряемой величины x получают непосредственным сравнением этой величины с эталоном (например, массы предмета при взвешивании на чашечных весах – с массой разновесок, объема раствора – с проградуированной шкалой бюретки и т. п.). Обычно результаты таких измерений получают сразу из показаний измерительного прибора.

Результат каждого прямого измерения включает случайную погрешность, которая зависит от большого числа случайных факторов.

Если отклонения, вызванные случайными факторами, сравнимы по абсолютному значению с чувствительностью прибора, то они обнаруживаются приборами, и при n измерениях одной и той же величины получают результаты x_1, x_2, x_i, x_n , которые могут отличаться друг от друга в пределах чувствительности данных измерений.

В описание результатов, полученных при *параллельных* (replicate)

измерениях (определениях), следует включать следующие характеристики: число измерений, среднее арифметическое, стандартное отклонение, границы доверительного интервала и, если известно, истинное значение, а также оценку границ систематической погрешности.

Число измерений (number of observations, n) – общее число полученных данных в серии, объем выборки (sample size). Это число необходимо указывать всегда. В случае, если рассматривается генеральная совокупность, используют обозначение N .

Число степеней свободы (degrees of freedom, f) – статистическая величина, показывающая число переменных, которые могут быть присвоены произвольно при характеристике выборки; в наиболее простом случае, когда имеют n измерений (определений) и один исследуемый параметр (среднее значение) – $f = n - 1$.

Уровень доверительной вероятности (confidence level), или *доверительная вероятность*, – вероятность того, что ожидаемая величина исследуемого параметра лежит внутри некоторого интервала ($P = 1 - \alpha$). Доверительная вероятность (P) – доля случаев, в которых среднее (\bar{x}) при данном числе определений будет лежать в определенных пределах. Доверительная вероятность связана с двусторонней – верхней и нижней – границей разброса среднего значения выборки. С точки зрения математической статистики надежность полученного результата тем выше, чем больше доверительная вероятность. Как правило, пользуются доверительной вероятностью P , равной 0,95, или двухсигмовым критерием (2σ), но в особо важных случаях принимают $P = 0,99$ – критерий 3σ . Доверительная вероятность может быть выражена и в процентах.

Комплементарная величина α известна как *уровень значимости* (significance level). Уровень значимости $\alpha = (1 - P)$ – максимальная вероятность того, что погрешность превзойдет некое предельное (критическое) значение ($+\Delta x_{кр}$), т. е. такое значение, что появление этой погрешности можно рассматривать как следствие значимой (неслучайной) причины. В разных литературных источниках уровень значимости обозначается по-разному: α , β .

Среднее арифметическое, средняя величина (arithmetic mean, average, \bar{x}) – сумма всех значений серии (выборки) наблюдений, деленная на число наблюдений:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}. \quad (2.13)$$

Во всех процессах определения суммы (здесь и далее, если это не

оговорено особо) пределы суммирования рассматриваются от 1 до n .

Отклонение (deviation, d) – разность между случайной величиной и арифметическим средним выборки, к которой она принадлежит:

$$d = x_n - x_{\min}. \quad (2.14)$$

Размах (выборки) (range, R) – разность между наибольшей и наименьшей из наблюдаемых величин в выборке:

$$R = x_{\max} - x_{\min}. \quad (2.15)$$

Этот параметр особенно удобен для малых выборок ($n < 10$) как альтернативная мера дисперсии.

Стандартное отклонение (standard deviation) оценивается как положительный квадратный корень величины, получаемой при делении суммы квадратов разностей всех элементов выборки и среднего этой выборки на число степеней свободы (в простейшем случае – число измерений минус единица). Выражается *выборочное стандартное отклонение* (estimated standard deviation, S) следующей формулой:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}. \quad (2.16)$$

Относительное стандартное отклонение (relative standard deviation, S_r) – стандартное отклонение, деленное на среднее выборки:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}}. \quad (2.17)$$

Относительное стандартное отклонение, выраженное в процентах (percentage standard deviation, $S_r(\%)$), получают умножением величины относительного стандартного отклонения на 100.

Рекомендуется при описании результатов использовать относительное стандартное отклонение, не выраженное в процентах, во избежание путаницы в том случае, когда результаты также выражены в процентах. Термин коэффициент вариации (coefficient of variation) вместо термина относительное стандартное отклонение использовать не рекомендуется.

Дисперсия (variance, $V_{\bar{x}}$) – это квадрат стандартного отклонения, выражающийся формулой

$$V_{\bar{x}} = \frac{\sum d_i^2}{n - 1} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}. \quad (2.18)$$

При оценке воспроизводимости полученных результатов вычис-

ляют также дисперсию среднего (выборки) по формуле

$$V_{\bar{x}} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)} \quad (2.19)$$

и стандартное отклонение среднего ($S_{\bar{x}}$):

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}. \quad (2.20)$$

Для обозначения стандартного отклонения среднего в англоязычной литературе используется термин population standard deviation, или стандартная погрешность (standard error), с символом «σ».

Оценка правильности результата измерения (анализа). После того, как осуществлена проверка грубых погрешностей (в случае отдельных подозрительных измеренных значений) и их исключение, производят оценку границ доверительного интервала (C), доверительного интервала ($\bar{x} \pm C$) и при необходимости – оценку правильности результата.

Границы доверительного интервала (confidence levels about the mean) – симметричные границы доверительного интервала ($+C$) для оценки среднего, в который с доверительной вероятностью (P) попадает математическое ожидание (среднее генеральной совокупности). Численное значение C рассчитывают по уравнению

$$C = \frac{t_{P,j} \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (2.21)$$

или

$$C = t_{P,j} \cdot S_{\bar{x}}, \quad (2.22)$$

где $t_{P,j}$ – табличное значение t -критерия Стьюдента.

Обычно для расчета границ доверительного интервала пользуются значением P , равным 0,95, но при ответственных измерениях требуется более высокая надежность ($P = 0,99$).

Необходимо отметить, что если при отработке методики выполняют n параллельных измерений, а методика анализа в дальнейшем предусматривает выдачу результатов из m параллельных измерений (обычно $n \geq 10$, $m = 2-3$), то границы доверительного интервала для рядовых анализов следует рассчитывать по формуле

$$C = \frac{t_{P,j} \cdot S}{\sqrt{m}}, \quad (2.23)$$

а не по формулам (2.21) и (2.22) (где S – стандартное отклонение для выборки из n опытов). В противном случае значение C рядового анализа окажется слишком заниженным.

Доверительный интервал (confidence interval) описывается как $\bar{x} \pm C$. Если воспроизводимость измеренных значений (результатов наблюдений, определений) характеризуют стандартным отклонением, то результат (измерения, анализа) характеризуют доверительным интервалом. Доверительный интервал ограничивает область, внутри которой при отсутствии систематических погрешностей находится истинное значение результата (измерения, анализа) с заранее заданной доверительной вероятностью P :

$$\bar{x} \pm C; \quad (2.24)$$

$$\bar{x} - C < \mu < \bar{x} + C; \quad (2.25)$$

$$\bar{x} - t_{P,j} \cdot S_{\bar{x}} < \mu < \bar{x} + t_{P,j} \cdot S_{\bar{x}}; \quad (2.26)$$

$$\bar{x} - t_{P,j} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t_{P,j} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}. \quad (2.27)$$

Из уравнений (2.25–2.27) следует, что значение доверительного интервала зависит от объема выборки, т. е. от числа проведенных опытов: с уменьшением числа измерений увеличивается доверительный интервал (при той же доверительной вероятности) или при заданном доверительном интервале уменьшается надежность измерений.

Значимость систематической погрешности характеризует меру правильности результатов определений. О значимости систематической погрешности, т. е. правильности результата анализа, судят в зависимости от того, попадает ли истинное значение определяемой величины в установленный доверительный интервал или же находится вне его. Если $|x - \mu| > C$, то можно говорить о значимой систематической погрешности (Δx_c), интервальное значение которой заключено в пределах:

$$\bar{x} - \mu - C < \Delta x_c < \bar{x} - \mu + C. \quad (2.28)$$

В этом случае необходимо выяснить причину появления систематической погрешности. Задача освобождения результатов измерений от систематических погрешностей требует глубокого анализа всей

совокупности данных измерений.

Для обнаружения и исключения систематических погрешностей широко применяют также регрессионный и корреляционный анализы.

2.4. Оценка грубых погрешностей (промахов)

Существуют различные методы оценки и исключения грубых погрешностей:

- исключение грубых погрешностей методом вычисления максимального относительного отклонения;
- проверка годности результатов измерений по правилу;
- определение грубых погрешностей по Q -критерию.

В сериях с малым числом измерений определение промахов лучше оценивать при помощи размаха варьирования. Для этого n результатов упорядочивают по величине. Значение, которое может рассматриваться как грубая погрешность, обозначают x_1 . Затем вычисляют для $n = 3-7$:

$$Q = \left| \frac{x_1 - x_2}{x_1 - x_n} \right| = \left| \frac{x_1 - x_2}{R} \right|; \quad (2.29)$$

для $n = 8-10$:

$$Q = \left| \frac{x_1 - x_2}{x_1 - x_{n-1}} \right|, \quad (2.30)$$

где Q – размах варьирования (разница между наибольшим и наименьшим значениями ряда измерений).

Вычисленное значение Q сравнивают с критическим значением ($Q_{\text{крит}}$) при доверительной вероятности $P = 0,90$ (таблица 2.1). Если $Q > Q_{\text{крит}}$, то результат x_1 является промахом, и его отбрасывают. Если $Q < Q_{\text{крит}}$, то исключать результат нельзя, так как он принадлежит выборочной совокупности.

Таблица 2.1 – Значения Q -критерия (доверительная вероятность $P = 0,90$)

n	$Q_{\text{крит}}$	n	$Q_{\text{крит}}$
3	0,94	7	0,51
4	0,76	8	0,47
5	0,64	9	0,44
6	0,56	10	0,41

Q -критерий неприменим к малым выборкам ($n < 5$). В этом случае необходимо набрать большее число данных или использовать другие способы выявления промаха. После исключения промаха данные выборочной совокупности можно обрабатывать с применением методов математической статистики.

Тема 3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

3.1. Характеристика титриметрического метода.

Кривые титрования

Титриметрические методы анализа широко применяются в самых различных областях науки и производства. Особенно это касается анализа сырья, различных материалов, сертификации готовой продукции, арбитражных анализов и аттестации стандартных образцов на основные компоненты.

Титриметрические методы характеризуются высокой точностью, возможностью автоматизации, высокой скоростью определений, простотой, низкой стоимостью, широким ассортиментом используемых реакций, позволяющих определять количественно практически все ионы металлов и многие анионы; конец титрования (конечную точку титрования) можно регистрировать как визуально, так и инструментально.

Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реагента, затраченного на реакцию с определяемым веществом в ходе титрования.

Титрование – это процесс постепенного добавления небольшими порциями стандартного раствора реагента (рабочего раствора) к раствору определяемого вещества.

Стандартный, или рабочий, раствор – это раствор с точно известной концентрацией активного вещества (реагента R) или с точно известным титром. Стандартный раствор, который используется при проведении титрования, называется *титрантом*.

В классическом варианте титрант подается в исследуемый раствор механически, небольшими порциями из стеклянной градуированной бюретки, которая позволяет тщательно измерить объем титранта.

При добавлении каждой порции титранта в титруемом растворе протекает химическая реакция между определяемым (титруемым) веществом A и введенным в раствор реагентом R , содержащимся в титранте, и в системе устанавливается равновесие. Эту реакцию

называют *реакцией титрования*, уравнение которой можно записать в общем виде:



Титрование продолжают до тех пор, пока не будет достигнуто стехиометрическое соотношение между количеством определяемого компонента и количеством реагента.

Точка, соответствующая стехиометрическому соотношению реагирующих веществ, называется *точкой стехиометричности (ТС)*, или *точкой эквивалентности (ТЭ)*.

На практике во многих случаях расчет результатов титриметрических определений удобнее проводить на основе принципа эквивалентности.

Согласно *принципу эквивалентности* в любом титровании в точке эквивалентности число моль (ммоль) эквивалентов стандарта точно равно числу моль (ммоль) эквивалентов реагирующего с ним вещества (вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах), т. е. число мг/экв одного соединения (N_1V_1) равно числу мг/экв другого (N_2V_2):

$$V_1N_1 = V_2N_2. \quad (3.1)$$

Формула (3.1) является основной при проведении расчетов в титриметрическом методе анализа.

В процессе титрования изменяются равновесные концентрации вещества титранта и продуктов реакции. При этом пропорционально концентрациям этих веществ изменяются свойства раствора. График зависимости параметра системы, связанного с концентрацией титруемого вещества, титранта или продукта от состава раствора в процессе титрования, называют *кривой титрования*. Кривые титрования помогают выбрать индикатор, оценить погрешность, наглядно проследить за ходом титрования. Если по оси ординат отложить логарифм концентрации (отношения концентраций) или величину, пропорциональную этому логарифму, получают *логарифмические кривые* титрования. Если же по оси ординат отложить концентрацию или физико-химический параметр, пропорциональный концентрации, получают *линейные кривые* титрования. На логарифмических кривых титрования ТЭ соответствует точке перегиба кривой титрования.

Логарифмические кривые титрования имеют две пологие ветви (рисунок 3.1), между которыми находится крутой участок, называемый *скачком титрования*. Величина скачка титрования определяется значением константы равновесия реакции титрования, концентраци-

ями титранта и титруемого вещества, а также выбором точки начала и точки конца скачка титрования.

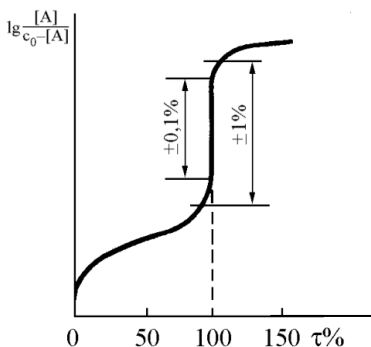


Рисунок 3.1 – Логарифмическая кривая титрования

Конечная точка титрования (КТТ) – точка кривой титрования, при которой прекращается титрование (должна находиться в пределах скачка титрования).

Эту точку можно установить при помощи химической реакции или по изменению некоторого физико-химического свойства раствора. В классических вариантах титриметрии чаще всего используют органические красители – индикаторы.

Индикаторами называют вещества, которые при изменении концентрации определяемого вещества или титранта изменяют свою окраску, степень люминесценции или образуют осадок в точке эквивалентности или вблизи нее. Присутствуя в достаточно малых концентрациях, они не требуют ощутимого количества титранта в процессе титрования.

Различают следующие типы визуальных индикаторов: одноцветные, двухцветные, кислотно-основные, адсорбционные, хемилюминесцентные, экстракционные, флуоресцентные, металлохромные, металлофлуоресцентные, смешанные, окислительно-восстановительные, осадительные.

Индикаторы характеризуются *интервалом перехода окраски индикатора*, т. е. минимальными пределами концентрации ионов водорода, металла или другого вещества, в которых человеческий глаз способен различать оттенки интенсивности окраски, степень флуоресценции или другого свойства визуального индикатора, обусловленные изменением концентраций участвующих в процессе двух форм этого индикатора. Указанные пределы обычно выражают в виде pH,

а для окислительно-восстановительных индикаторов – пределами окислительно-восстановительного потенциала.

КТТ и ТЭ обычно несколько не совпадают, что обуславливает в случае применения индикатора *индикаторную погрешность*, которая может колебаться в диапазоне от сотых долей процента до нескольких процентов. В общем случае интервал перехода окраски индикатора должен находиться в пределах скачка титрования и как можно ближе к ТЭ кривой титрования, а в оптимальном варианте – перекрывать ТЭ. При визуальной регистрации добавление реагента прекращают, достигнув конечной точки титрования. При инструментальной регистрации титрант обычно добавляют и после конечной точки (примерно до двойного стехиометрического количества), определяя затем КТТ графически из кривой титрования.

3.2. Классификация титриметрических методов анализа

Различают три способа титрования: прямое, обратное и титрование заместителя. Второй и третий способы применяют, когда не выполняется одно из требований, предъявляемых к реакции прямого титрования.

Прямое титрование – наиболее простой и точный способ, когда анализируемый раствор непосредственно титруют стандартным раствором. При этом типы реакций должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Взаимодействие титруемого вещества со стандартным раствором должно быть стехиометричным и специфическим. Побочные реакции должны быть исключены или их влияние должно быть ничтожным.

2. Реакция титрования должна протекать количественно и быстро.

3. Используемый индикатор должен четко фиксировать конец титрования.

Обратное титрование – титрование избытка стандартного раствора, добавленного к анализируемому раствору. Его называют также *титрованием остатка*, или *титрованием по остатку*. Обратное титрование обычно применяют в случае малой скорости прямой реакции, когда отсутствует подходящий индикатор или если определяемое вещество летучее. При обратном титровании к анализируемому веществу добавляют точно известный избыточный объем первого стандартного раствора (т. е. известное количество первого реагента). По завершении реакции остаток первого стандартного раствора титруют вторым стандартным раствором.

Титрование заместителя (титрование по заместителю, косвенное титрование) применяют, если невозможно определить КТТ при прямом титровании, при работе с неустойчивыми веществами или когда прямая реакция нестехиометрична в связи с протеканием побочных реакций. В этом случае к анализируемому раствору добавляют избыток вспомогательного реагента, с которым определяемое вещество образует стехиометричное количество нового соединения – заместителя. Полученный заместитель должен легко определяться прямым титрованием.

Титриметрические методы классифицируются *по реакциям титрования*. Отдельные титриметрические методы называются по реагентам, применяемым в этих методах (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – **Классификация титриметрических методов по типам реакций титрования**

Метод титрования, тип реакции	Подгруппы методов	Отдельные методы
Кислотно-основное титрование, протолитометрия, $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$	Ацидиметрия	
	Алкалиметрия	
Окислительно-восстановительное титрование, редоксметрия, $aOx_1 + bRed_2 = aRed_1 + bOx_2$	Оксидиметрия	Перманганатометрия
		Йодометрия
		Дихроматометрия
		Броматометрия
		Йодатометрия
		Цериметрия
	Редуциметрия	Титанометрия
		Хромометрия
		Аскорбинометрия
Комплексонометрическое титрование, комплексонометрия, $M + L = ML$	Хелатометрия	Меркуриметрия
		Цианидометрия
		Комплексонометрия
Осадительное титрование, седиметрия, $M + X = MX_{тв}$		Аргентометрия
		Меркурометрия

В титриметрических методах анализа воспроизводимость и правильность конечного результата в очень большой степени определяются точностью приготовления стандартных растворов и точностью измерения объемов титранта и титруемого вещества. Для точного измерения объемов употребляются бюретки, пипетки и мерные колбы

двух классов точности измерений □ различной вместимости и модификаций, изготавливаемые промышленностью в соответствии с требованиями стандартов и калиброванные при температуре +20 °С.

Выделяют несколько способов приготовления стандартных растворов (стандартный, способ отдельных навесок, способ пипетирования).

Стандартным (рабочим, титрованным) называют раствор с точно известной концентрацией. Его готовят растворением точно известного количества *первичного стандарта* в мерной колбе известной вместимости, получая *первичный стандартный раствор*, либо растворением приблизительно известного количества вещества и концентрацию полученного раствора определяют титрованием этим раствором точно отмеренного количества другого реагента. Полученный раствор называют *вторичным стандартным раствором*, а саму процедуру нахождения точного значения концентрации – *стандартизацией* раствора.

Правильность результатов дальнейших титриметрических определений существенно зависит от первичного стандарта, применяемого для приготовления первичных и вторичных стандартных растворов.

Первичным стандартным раствором называют раствор, приготовленный по точной навеске специального вещества – первичного стандарта, состав которого точно соответствует химической формуле. Для этих целей обычно используют препараты марки «х.ч.» (химически чистый) или «ч.д.а.» (чистый для анализа) после высушивания или прокаливания.

Вторичным стандартным раствором называют раствор, характеристики которого установлены по подходящему первичному стандарту.

Для стандартизации растворов по точным навескам первичных стандартных (установочных) веществ применяют два способа: титрование отдельных навесок и способ пипетирования.

При **способе отдельных навесок** берут серию из 3–5 близких навесок первичного стандартного вещества, растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и титруют с индикатором стандартизируемым раствором до изменения окраски индикатора. Далее проводят статистическую обработку результатов параллельных определений и находят среднее значение концентрации.

При **способе пипетирования** точную навеску первичного стандарта растворяют в мерной колбе, а затем порцию раствора, содержащую долю растворенной навески (аликвоту), титруют. По результатам титрования вычисляют среднее арифметическое значение измеренных по шкале бюретки объемов титранта □. Способ пипетирования более оперативен, чем способ отдельных навесок.

В ряде случаев *стандартизацию титранта проводят по другому стандартному раствору*.

Для устранения систематических погрешностей целесообразно *использование стандартных образцов*, близких по составу к анализируемым образцам, но с точно заданным содержанием компонентов, установленным при аттестации.

3.3. Кислотно-основное титрование

В основе метода кислотно-основного титрования лежит протолитическая реакция, в частности, в водных растворах: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$.

Этот метод еще называют *методом нейтрализации*, который относится к методам прямого титрования. Прямым титрованием стандартными растворами щелочей и сильных кислот определяют содержание растворимых в воде сильных и слабых кислот и оснований, включая соли, образованные сильными и слабыми кислотами и др. Метод нейтрализации широко используется в промышленных и научных лабораториях. В практике товароведения этот метод применяется для определения кислотности продуктов, содержания карбонатов, анализа цинковых, свинцовых белил, определения временной жесткости воды и других целей.

В зависимости от того, что является рабочим раствором, метод нейтрализации подразделяется на алкалиметрию (рабочий раствор – щелочь) и ацидиметрию (рабочий раствор – кислота).

При *алкалиметрии* титрование производится раствором сильной щелочи (NaOH или KOH) и определяется содержание:

- сильных кислот: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- слабых кислот (минеральных и органических): $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} = \text{NaCH}_3\text{COO} + \text{H}_2\text{O}$;
- солей, которые в результате гидролиза дают кислую реакцию среды: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{OH}$.

При *ацидиметрии* титрование производится раствором сильной кислоты (HCl или H_2SO_4) и определяется содержание:

- щелочей: $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- слабых оснований (аммиака, органических оснований): $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$;
- солей, которые в результате гидролиза дают щелочную реакцию

среды: $2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$.

Точную концентрацию титрованных растворов приходится устанавливать с помощью установочных (исходных) веществ.

Обратным титрованием определяют малорастворимые в воде оксиды и карбонаты, аммонийные соли, некоторые сложные эфиры. Титрованием заместителя определяют многие вещества, обладающие слабовыраженными или практически не обладающие кислотно-основными свойствами.

КТТ определяют визуально с помощью *индикаторов*. В качестве индикаторов используют одноцветные (фенолфталеин) и двухцветные (метилоранжевый и др.) индикаторы. Выбирают индикатор для титрования так, чтобы интервал перехода окраски индикатора (или рТ) ближе всего совпадал бы с рН титруемого раствора в точке эквивалентности.

Для сужения интервала перехода и получения более резкого перехода окраски применяют смешанные индикаторы, состоящие из индикатора и красителя. При титровании возможны случайные погрешности, которые связаны с измерением объема и массы навески, и систематические погрешности, связанные с несовпадением ТЭ и КТТ. Систематические погрешности могут быть положительными (перетитрование) и отрицательными (недотитрование). Для уменьшения систематической погрешности рекомендуется использовать контрольный раствор, называемый свидетелем.

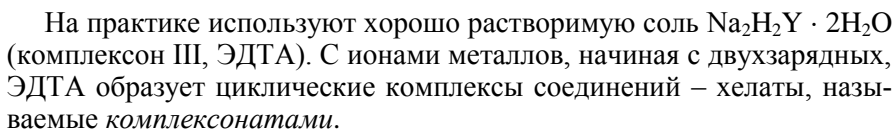
Кислотно-основное титрование в неводных средах позволяет определять органические и неорганические вещества, а также смеси, состоящие из различных компонентов (смесей солей, кислот и оснований), которые при титровании в водной среде не дают четких КТТ. В неводных средах можно титровать соединения, которые нерастворимы в воде, разлагаются водой или образуют с ней стойкие, не расслаивающиеся эмульсии, бесцветные и окрашенные растворы.

В неводном титровании применяют те же индикаторы, что и при обычном титровании, возможно использование смешанных индикаторов. Для фиксирования ТЭ применяют визуальные методы, но преимущественно – потенциометрические.

3.4. Комплексометрическое титрование

Титрование с использованием полидентатных органических реагентов называется *комплексометрией*. Комплексометрия является

Комплексоны называют органические реагенты, содержащие одну или несколько аминодикарбоксильных групп – $\text{N}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$. Среди многочисленных комплексонов для метода комплексонометрического титрования важнейшим является этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон II):



Комплексонометрическое титрование применяют в вариантах прямого, обратного, вытеснительного, заместительного и косвенного титрования.

Обратное титрование применяется, если невозможно прямое титрование. На практике для обратного титрования чаще всего применяют стандартный раствор соединений магния.

47

использованием подходящих маскирующих реагентов, в некоторых случаях – титрованием по методу вытеснения. Метод последовательного титрования применяют для анализа электролитов, смесей сульфидов, селенидов и теллуридов, а также красящих пигментов.

Маскирующие реагенты (МР), применяемые в комплексонометрии, – это соединения, препятствующие образованию тех или иных комплексов металлов. При использовании МР важны эффективность маскирования, а также отсутствие токсичности, устойчивость их растворов и доступность. В последние годы стало практиковаться одновременное применение двух и более МР для одновременного маскирования различных катионов при титровании одного определяемого катиона.

Комплексонометрическое титрование по методу вытеснения (титрование заместителя) заключается в том, что к определяемому катиону (М) добавляют избыток комплексономата вспомогательного металла (M_1). Образующий относительно более устойчивый комплекс с ЭДТА катион М вытесняет из комплексономата катион M_1 по обменной реакции. Этот прием титрования используют в тех случаях, когда невозможно прямое титрование либо потому, что реакция определяемого иона с комплексоном протекает очень медленно, либо не удастся подобрать хороший индикатор, позволяющий достаточно точно установить конец титрования. Вытеснительным титрованием определяют ртуть, свинец и другие металлы.

Поскольку анионы неорганических кислот не реагируют непосредственно с комплексами, для их определения применяют косвенные комплексонометрические методы, которым предшествуют вспомогательные реакции, например, осаждение в виде малорастворимых солей катионами, которые затем титруют комплексоном. Эти методы определения большинства анионов имеют большое практическое значение благодаря своей простоте, скорости и точности. Они значительно менее трудоемки и широко применяются для макро- и микроопределений, а также более точны, чем непосредственное осадительное или оксидиметрическое титрование.

Комплексонометрия выгодно отличается от других титриметрических методов тем, что для определения всех анионов применяется единый весьма устойчивый титрант. Такой способ дает большой выигрыш во времени, но возможен только в тех случаях, когда в растворе отсутствуют или могут быть замаскированы мешающие катионы.

3.5. Окислительно-восстановительное титрование

Окислительно-восстановительным титрованием, или редоксмет-рией, называют количественное определение веществ титрованием стандартными растворами окислителей или восстановителей.

В основе метода лежит изменение потенциала окислительно-восстановительной системы при изменении соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм в процессе титрования. Титрант может быть как окислителем, так и восстановителем.

Методы титрования стандартными растворами окислителей называют *оксидиметрическими*, а стандартными растворами восстановителей – *редуциметрическими*.

Общий вид кривой окислительно-восстановительного титрования представлен на рисунке 3.2.

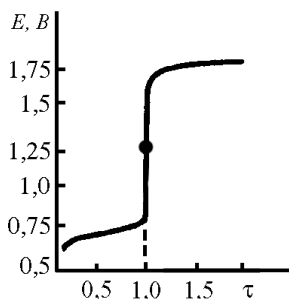


Рисунок 3.2 – Кривая окислительно-восстановительного титрования

Для обнаружения КТТ используют:

- исчезновение или появление окраски титранта или титруемого вещества;

- окислительно-восстановительные и специфические индикаторы;
- инструментальные методы (потенциометрическое титрование и др.).

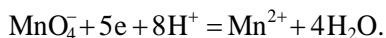
Специфические индикаторы – это вещества, которые образуют интенсивно окрашенное соединение с одним из компонентов окислительно-восстановительной системы. Например, при титровании йода используют специфический индикатор – крахмал, образующий с ним адсорбционные и комплексные соединения ярко-синего цвета.

Окислительно-восстановительные редокс-индикаторы – это соединения (в основном органические), способные к окислению и восстановлению, причем их окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску. В качестве редокс-индикаторов применяют также комплексы органических лигандов с металлами, способными изменять степень окисления.

Так же как и при кислотно-основном титровании интервал перехода окраски индикатора должен лежать внутри скачка титрования. Окислительно-восстановительная реакция с участием индикаторов-комплексов обратима.

К группе редокс-индикаторов относятся также красители, разрушающиеся необратимо при определенном потенциале (например, нейтральный красный, метиловый красный, метиловый оранжевый, которые используются в броматометрии).

Перманганатометрия. Метод перманганатометрии основан на реакциях окисления перманганат-ионами. Рабочим раствором является 0,02–0,01 Н раствор перманганата калия. В кислой среде перманганат-ионы восстанавливаются до Mn^{2+} :



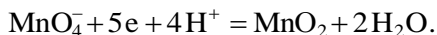
Нормальный окислительно-восстановительный потенциал пары будет равен:

$$E^0_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}} = 1,51\text{В},$$

и поэтому с увеличением кислотности возрастает его окислительная активность.

При реакции малиновая окраска перманганат-ионов обесцвечивается (ионы Mn^{2+} бесцветны). Это позволяет проводить титрование перманганатом калия без индикатора.

Перманганатометрические определения проводятся и в нейтральной среде, при этом перманганат-ионы восстанавливаются до Mn^{+4} (MnO_2):



При этом окраска изменяется от малинового до коричневого цвета (MnO_2). Нормальный окислительно-восстановительный потенциал будет равен:

$$E^0_{\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ / \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}} = +0,60\text{В}.$$

Это меньше, чем в кислой среде, и количество восстановителей, которые могут быть определены в нейтральной среде, значительно меньше. Безиндикаторное определение момента эквивалентности также затруднено, поэтому перманганатометрические определения в нейтральной среде проводятся значительно реже по сравнению с титрованием в кислой среде.

Перманганатометрия широко используется в товароведной практике для определения редуцирующих сахаров, нитритов, ионов металлов-восстановителей. Метод является одним из лучших способов определения железа в разных объектах. Перманганатометрически прямым титрованием возможно определять V, Mo, W, U, Ti, Nb, Sn, Sb; после растворения образцов эти элементы переходят в высшую степень окисления. Способом обратного титрования или титрования заместителя можно определять ионы, образующие малорастворимые оксалаты (Ca, Mg, Zn, Ba, Pb, Ag, Sr, Co, Th). Окислители определяют перманганатометрически способом обратного титрования.

Дихроматометрия. Достоинством метода является то, что рабочий раствор можно приготовить по точной навеске, поскольку $K_2Cr_2O_7$ удовлетворяет всем потребностям первичного стандарта. Раствор $K_2Cr_2O_7$ очень устойчив. Его применяют для определения железа (после предварительного восстановления) и органических компонентов вод или почв (окисляемость по дихромату). Индикатором обычно служат редокс-индикаторы – дифениламин и его производные.

Броматометрия. Реакция титрования броматом калия протекает до точки эквивалентности (в присутствии избытка восстановителя) с образованием бромид-ионов:

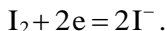


При добавлении лишней капли бромата протекает реакция



По исчезновению окраски красителей судят о конечной точке титрования. Реакцию проводят в кислой среде ($pH = 1$). Достоинством метода является устойчивость и чистота бромата калия. Броматометрия – лучший метод определения сурьмы, олова, мышьяка, железа и органических соединений. Скорость реакции с восстановителями ускоряется в присутствии солей ртути (II).

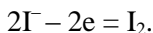
Йодиметрия, йодометрия. В основе всех йодометрических определений лежат окислительно-восстановительные процессы, связанные с превращением элементарного йода в ионы I^- или обратно:



Нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы (+0,54 В) занимает промежуточное положение между значениями для сильных окислителей и сильных восстановителей. Поэтому существует ряд восстановителей, способных окисляться свободным йодом по указанному уравнению, например, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, H_2SO_3 , H_2S и их

соли и другие восстановители.

Имеется ряд окислителей, способных восстанавливаться йодид-ионами по уравнению



Следовательно, методом йодометрии могут быть определены как восстановители – окислением их свободным йодом, так и окислители – восстановлением их йодид-ионами.

Метод титрования раствором йода иногда называют *йодиметрией*. Его используют для определения As(III) и As(V) после предварительного восстановления его до As(III). Прямая реакция восстановления йода идет быстро, но обратная реакция окисления йодида протекает медленнее. Поэтому использовать раствор йодида для определения окислителей путем прямого титрования невозможно. К тому же растворы йодида, например KI, неустойчивы, поскольку йодид окисляется кислородом воздуха. Поэтому используют заместительное титрование: добавляют к окислителю избыток йодида, а выделившийся йод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия. Этот метод называют *йодометрией*. Индикатором, так же как и в йодиметрии, служит крахмал. КТТ фиксируют по обесцвечиванию йод-крахмального комплекса.

Йодометрия – лучший и самый точный метод определения сравнительно больших количеств меди.

3.6. Осадительное титрование

Осадительное титрование объединяет титриметрические методы, основанные на реакциях осаждения. В основном используют реакции титрования, при которых ионы титранта и титруемого компонента взаимодействуют в молярном отношении 1:1. Осадительное титрование имеет ограниченное применение, что связано с неколичественным и нестехиометрическим протеканием многих реакций.

Требованиям, которые предъявляются к реакциям титрования, удовлетворяют реакции осаждения галогенидов и тиоцианата серебра (*аргентометрия*), а также хлорида одновалентной ртути (*меркурометрия*). В аргентометрии кривые титрования строят обычно в координатах $\text{p}\Gamma - \tau$, где $\Gamma - \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ или SCN .

Общий вид кривых титрования для каждого аниона в отдельности приведен на рисунке 3.3. Кривые титрования симметричны относительно ТЭ. Момент эквивалентности определяется различными мето-

дами. В товароведной практике для определения поваренной соли в пищевых продуктах чаще всего используется *метод Мора*. Определение момента эквивалентности основано на том, что раствор поваренной соли титруют раствором AgNO_3 в присутствии нескольких капель индикатора хромата калия K_2CrO_4 . Хромат калия образует с Ag труднорастворимое соединение Ag_2CrO_4 темно-красного цвета.

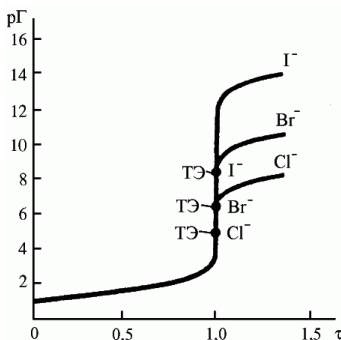
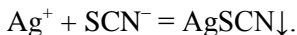


Рисунок 3.3 – Кривые осадительного титрования растворов галогенидов раствором нитрата серебра

Растворимость Ag_2CrO_4 значительно больше растворимости AgCl , поэтому хромат серебра начнет выпадать в осадок только после того, как практически все ионы будут осаждены. Образование Ag_2CrO_4 визуально проявляется в побурении первоначально белого осадка. Это и служит признаком конца титрования. Недостаток метода Мора заключается в том, что титрование можно проводить только в нейтральной и слабощелочной среде. В кислой среде растворимость Ag_2CrO_4 увеличивается, побурение осадка начинается позже момента эквивалентности, и результаты анализа являются завышенными.

Метод Фольгарда основан на титровании раствора ионов Ag^+ раствором KSCN в присутствии ионов Fe(III) :



После оттитрования ионов Ag^+ избыток титранта дает с ионами Fe^{3+} комплекс красного цвета. Для определения анионов Cl^- , Br^- , CN^- , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} используют обратное титрование: к раствору титруемого иона добавляют избыток стандартного раствора нитрата серебра, а после образования осадка оттитровывают избыток стандартным раствором KSCN в присутствии раствора FeCl_3 .

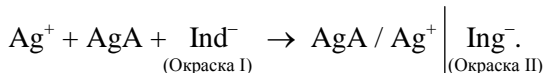
Метод Фаянса (титрование с адсорбционными индикаторами).

При титровании анионов в присутствии адсорбционных индикаторов КТТ устанавливают по реакции, которая протекает на поверхности осадка AgA , где A^- – анион:

- реакция титрования:



- реакция в КТТ:



Тема 4. РАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И РАДИАЦИОННЫЙ КОНТРОЛЬ

Мессбауэровская спектроскопия – метод исследования конденсированных сред, основанный на испускании и поглощении γ -квантов атомными ядрами в соответствии с эффектом Мессбауэра.

Эффект Мессбауэра (ядерный γ -резонанс) – испускание или поглощение γ -квантов атомными ядрами в твердом теле, не сопровождающееся изменением колебательной энергии тела, т. е. испусканием или поглощением фотонов (открыт немецким физиком, лауреатом Нобелевской премии Р. Мессбауэром в 1958 г.).

Эффект Мессбауэра позволяет наблюдать в твердом теле ядерное резонансное поглощение (рассеяние) со спектральными линиями шириной, лежащей в интервале от 10^{-9} до 10^{-5} эВ, что соответствует временам жизни возбужденных ядерных уровней 10^{-6} – 10^{-10} с. Для создания стационарного источника мессбауэровского излучения используют долгоживущие радионуклиды, ядерные реакции, облучение нуклидов потоком γ -квантов.

Условием резонансного поглощения веществом γ -квантов является равенство энергий возбужденных состояний излучающего (E_0) и поглощающего (E'_0) ядер (рисунок 4.1). Для измерения зависимости резонансного поглощения от скорости движения источника (v) используют спектрометр, упрощенная схема которого показана на рисунке 4.2.

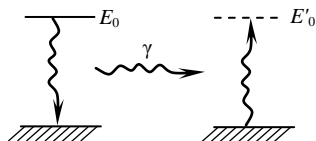
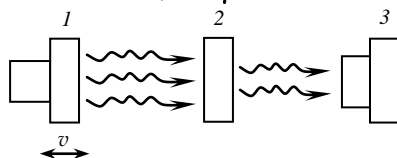


Рисунок 4.1 – Схема процессов излучения и резонансного поглощения γ -квантов



Условные обозначения:

1 – источник γ -квантов;

2 – резонансный поглотитель-образец;

3 – детектор γ -квантов

Рисунок 4.2 – Схема мессбауэровского спектрометра

Типичные спектры мессбауэровского резонансного поглощения веществами γ -квантов приведены на рисунке 4.3.

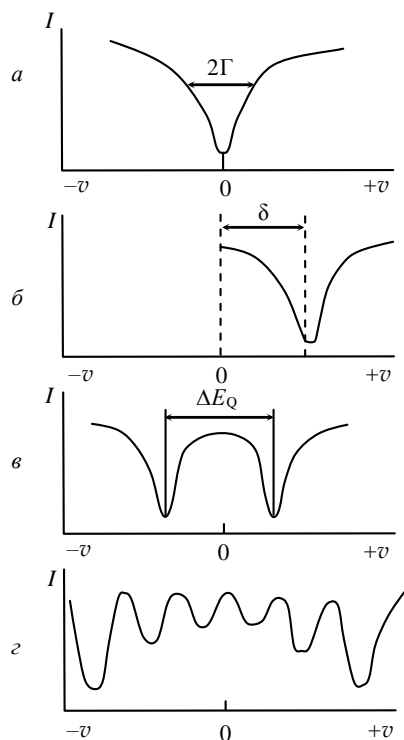


Рисунок 4.3 – Спектры мессбауэровского резонансного поглощения γ -квантов: *a* – резонансная линия при $\nu = 0$; *б* – изомерный сдвиг спектра (δ); *в* – квадрупольный дуплет (ΔE_Q); *г* – магнитная сверхтонкая структура ядер ^{57}Fe

Для тождественных ядер в отсутствие электрических и магнитных полей спектр представляет собой одиночную линию (*a*). Резонансные линии на мессбауэровских спектрах зарегистрированы для 103 нуклидов 44 элементов. Вероятность их возникновения снижается с уменьшением порядкового номера элемента и ростом температуры. Площадь спектрального пика, соответствующего определенному атому, пропорциональна концентрации таких атомов в образце. Путем измерения этих площадей решают задачи фазового анализа веществ.

Мессбауэровскую спектроскопию используют в физике и химии твердого тела, химической технологии, ядерной спектроскопии. *Ядерная спектроскопия* – раздел экспериментальной ядерной физики, объединяющий методы исследования ядерных излучений: α -, β -частиц, γ -квантов, электронов внутренней конверсии (испускаются при переходе возбужденного атомного ядра в состояние с меньшей энергией),

а также протонов, нейтронов и других частиц, возникающих при радиоактивном распаде и в ядерных реакциях. С помощью методов ядерной спектроскопии определяют энергию частиц, их поляризацию, пространственное и временное распределение.

Тема 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

5.1. Потенциометрический метод анализа

Электрохимические методы анализа основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией анализируемого раствора и поддающийся правильно-му измерению, может служить аналитическим сигналом.

Различают *прямые* и *косвенные электрохимические методы*. В прямых методах используют зависимость силы тока (потенциала и др.) от концентрации определяемого компонента. В косвенных методах силу тока (потенциал и т. д.) измеряют с целью нахождения КТТ определяемого компонента подходящим титрантом, т. е. используют зависимость измеряемого параметра от объема титранта.

Для любого рода электрохимических измерений необходима электрохимическая цепь или электрохимическая ячейка, составной частью которой является анализируемый раствор.

Потенциометрические методы основаны на измерении разности потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения или, точнее, электродвижущих сил (ЭДС) различных цепей, поскольку экспериментально измеряется именно ЭДС, являющаяся разностью потенциалов.

Равновесный потенциал индикаторного электрода связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E^0 + R T : (n F) \ln (a_{\text{окис}} : a_{\text{восст}}),$$

$$E = E^0 + R T : (n F) \ln ([\text{окисл}] \gamma_{\text{окисл}} : ([\text{восст}] \gamma_{\text{восст}})), \quad (5.1)$$

где E^0 – стандартный потенциал редокс-системы;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура;

F – постоянная Фарадея (96 500 Кл/моль);

n – число электронов, принимающих участие в электродной реак-

ции;

$a_{\text{окис}}$, $a_{\text{восст}}$ – активности, соответственно, окисленной и восстановленной форм редокс-системы;

$[\text{окисл}]$ и $[\text{восст}]$ – их молярные концентрации;

$\gamma_{\text{окис}}$, $\gamma_{\text{восст}}$ – коэффициенты активности.

Подставляя $T = 298,15 \text{ K}$ и числовые значения констант в уравнение, получаем:

$$E = E^0 + (0,059 : n) \lg (a_{\text{окис}} : a_{\text{восст}}),$$
$$E = E^0 + (0,059 : n) \lg ([\text{окисл}] \gamma_{\text{окис}} : ([\text{восст}] \gamma_{\text{восст}})). \quad (5.2)$$

Методы прямой потенциометрии основаны на применении уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу электрода. Наибольшее распространение среди прямых потенциометрических методов получил метод определения рН. Показатель рН измеряют и методом потенциометрического титрования.

Для определения рН чаще всего используют стеклянный электрод, основными достоинствами которого являются простота работы, быстрое установление равновесия и возможность определения рН в окислительно-восстановительных системах; к недостаткам относятся хрупкость материала электрода и сложность работы при переходе к сильнощелочным и сильнокислым растворам.

Кроме концентрации ионов водорода прямым потенциометрическим методом с ионоселективными электродами можно определить содержание нескольких десятков различных ионов.

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи ТЭ происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Так же, как и в других титриметрических методах, реакции потенциометрического титрования должны протекать строго стехиометрически, иметь высокую скорость и идти до конца. Для потенциометрического титрования собирают цепь из индикаторного электрода в анализируемом растворе и электрода сравнения. В качестве электродов сравнения чаще всего используют каломельный или хлорсеребряный электроды.

Основными достоинствами метода потенциометрического титрования являются высокая точность и возможность проводить определения в разбавленных растворах, мутных и окрашенных средах, а также определять несколько веществ в одном растворе без предвари-

тельного разделения. Значительно расширяется область практического применения потенциометрического титрования при использовании неводных растворителей. Они позволяют анализировать многокомпонентные системы, которые в водном растворе определить не удается, проводить анализ веществ, не растворимых или разлагающихся в воде, и т. д. Потенциометрическое титрование легко может быть автоматизировано. К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта и необходимость проведения во многих случаях большого количества отсчетов.

В потенциометрическом анализе основными измерительными приборами являются потенциометры различных типов. Потенциометры в комплекте с соответствующим ионоселективным электродом носят название *иономеров*. Если потенциометр и электродная система предназначены для измерения активности только водородных ионов, прибор называется *pH-метром*.

5.2. Кондуктометрический метод анализа

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении электропроводности анализируемого раствора – величины, обратной электрическому сопротивлению (R):

$$R = \rho (l : S), \quad (5.3)$$

где ρ – удельное сопротивление, Ом·см.

При $l = 1$ см и $S = 1$ см² имеем $R = \rho$, следовательно, удельное сопротивление равно сопротивлению 1 см³ раствора, находящегося между двумя параллельными пластинами площадью 1 см², отстоящими друг от друга на 1 см.

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют *удельной электропроводностью* ($\chi = 1 : \rho$).

Электропроводность разбавленных растворов электролитов зависит от концентрации ионов в растворе, заряда иона и скорости движения одинаково заряженных ионов к катоду или аноду под действием электрического поля. С учетом всех этих факторов электропроводящие свойства ионов характеризуют эквивалентной ионной электрической проводимостью (подвижностью). Она равна произведению абсолютной скорости движения иона на константу Фарадея.

Эквивалентной электрической проводимостью (λ) называют проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми составляет 1 см. Удельная и эквивалентная проводимости связаны соотношением:

$$\lambda = 1\,000 \chi : c, \quad (5.4)$$

где c – молярная концентрация эквивалента, моль-экв/л.

Эквивалентная электропроводность (подвижность) уменьшается с повышением концентрации раствора. При повышении концентрации электролита увеличивается ионная сила, а скорость движения ионов уменьшается за счет межионных взаимодействий. При нулевой концентрации (бесконечное разбавление) подвижности ионов становятся постоянными и максимальными, и эквивалентная электропроводность раствора электролита при бесконечном разбавлении равна сумме подвижностей ионов, отнесенных к единичному заряду:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0. \quad (5.5)$$

Ячейка для измерения электропроводности состоит из двух платиновых электродов \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 , впаянных в стеклянный сосуд, в который помещают анализируемый раствор (рисунок 5.1).

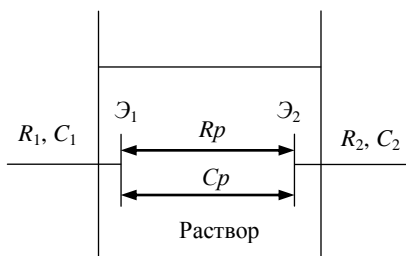


Рисунок 5.1 – Ячейка для кондуктометрических измерений

Электропроводность растворов зависит от температуры и увеличивается на 1–2% при повышении температуры на 1 °С, поэтому изме-

рения рекомендуется проводить в термостатированной ячейке.

Различают прямую и косвенную кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

Методы прямой кондуктометрии основываются на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита.

В практической работе обычно используют заранее построенную градуировочную кривую зависимости электрической проводимости раствора от концентрации тех или иных электролитов. В связи с относительно близкими значениями подвижностей ионов кондуктометрические измерения дают информацию главным образом лишь об общей концентрации ионов в растворе. Малая селективность кондуктометрического метода существенно ограничивает его применение. Прямые кондуктометрические измерения можно использовать для контроля качества воды, применяемой в химической лаборатории; современные установки для перегонки или деминерализации воды снабжаются кондуктометрическими датчиками – кондуктометрами для измерения удельной электропроводности растворов. Детекторы по электропроводности применяются в современном и перспективном методе анализа – *ионной хроматографии*.

Измерения электрической проводимости растворов широко применяют в титрометрическом анализе для определения ТЭ (**кондуктометрическое титрование**). В методах кондуктометрического титрования измеряют электрическую проводимость раствора после добавления небольших определенных порций титранта и находят точку эквивалентности графическим методом с помощью кривой в координатах $\chi - V_{\text{титранта}}$ (удельная электропроводность – объем раствора титранта). В этом методе могут быть использованы такие химические реакции, в ходе которых происходит резкое изменение (обычно возрастание) электрической проводимости после ТЭ (реакции кислотно-основного взаимодействия, осаждения и т. д.) (рисунки 5.2).

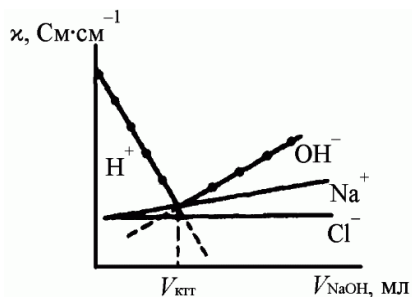


Рисунок 5.2 – Кривая кондуктометрического титрования соляной кислоты раствором гидроксида натрия и вклад отдельных ионов в электропроводность раствора

К достоинствам метода кондуктометрического титрования относится возможность проводить измерения с высокой точностью даже в очень разбавленных растворах, а также при анализе окрашенных или мутных растворов и последовательном определении компонентов смеси, например, титровать кислоты с различающимися константами диссоциации.

5.3. Кулонометрический метод анализа

В основе кулонометрических методов лежат законы электролиза Фарадея:

1. Количество электропревращенного (восстановленного или окисленного) в процессе электролиза вещества прямо пропорционально количеству пройденного электричества.

2. Массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.

В методах **прямой кулонометрии** электрохимическому превращению непосредственно в кулонометрической ячейке подвергается анализируемое вещество. В методе **кулонометрического титрования** электролизу подвергается вспомогательное вещество, а далее продукт электролиза – титрант – реагирует с определяемым веществом.

В **прямой кулонометрии** широко применяют потенциостатические методы. Кулонометрические определения могут проводиться при постоянном потенциале (**потенциостатическая кулонометрия**) и постоянной силе тока (**амперостатическая кулонометрия**).

Кулонометрия при *постоянной силе тока* является более простым, но менее селективным способом. При этом методе для проведения количественной реакции требуется длительное время. Потребляемый ток (особенно по мере завершения электролиза) может частично расходоваться на прохождение не представляющей интереса побочной реакции, в результате чего выход по току снижается и становится менее 100%.

В ходе проведения кулонометрического анализа при *контролируемом (постоянном) потенциале* ток не остается неизменным, поэтому требуется проводить интегрирование по времени измеряемых значений мгновенного тока или с помощью кулонометра (химического, механического или электронного) или же расчетным путем (компьютерная обработка данных с помощью аналого-цифрового преобразования измеряемого тока). Концентрация вещества, установленная этим методом, меньше отличается от истинной концентрации определяемого вещества в растворе, чем при кулонометрическом анализе при постоянном токе. В этом случае поддержание постоянного потенциала исключает протекание побочных реакций, которые характерны для кулонометрии при постоянной силе тока в условиях изменяющегося (при изменении концентрации) потенциала.

В методе *кулонометрического титрования* используются установки с постоянной силой тока. Содержание определяемого вещества рассчитывают по количеству электричества, израсходованного на генерацию необходимого для реакции с анализируемым веществом количества титранта. Кулонометрическое титрование аналогично другим титриметрическим методам, однако титрант генерируется электрохимическим методом. В кулонометрическом титровании используются химические реакции различных типов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования и др.

Для индикации КТТ наиболее часто используют амперометрический и потенциометрический методы с использованием индикаторных электродов: два платиновых электрода (при амперометрической индикации) или платиновый и каломельный электроды (при потенциометрической индикации). Силу тока или разность потенциалов измеряют соответствующими приборами. Иногда для определения КТТ используют фотометрический метод, помещая ячейку в кюветное отделение фотоэлектроколориметра и измеряя светопоглощение в ходе титрования. В отдельных случаях конец титрования устанавливают визуально по появлению окраски раствора.

Кулонометрическое титрование обладает следующими преимуще-

ствами перед другими способами введения в раствор титранта:

1. Нет необходимости в приготовлении стандартных растворов, так как собственным первичным стандартом здесь служит постоянная Фарадея.

2. Характеризуется простотой точного измерения небольших количеств электричества, вплоть до 1 мКл.

3. Реагенты, которые трудно хранить или стандартизировать, могут быть получены *in situ* и стандартизованы кулонометрическим способом. Их можно использовать при проведении количественного анализа, например, меди (I), титана (II), молибдена (V), брома.

5.4. Вольтамперометрический метод анализа

Вольтамперометрия – это группа электрохимических методов анализа, в которых контролируемый параметр – потенциал индикаторного электрода – меняется во времени, а измеряемой величиной является ток, протекающий через индикаторный электрод. Эти методы анализа основаны на расшифровке *поляризационных кривых (вольтамперограмм)*, получаемых в электролитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения. Вольтамперограмма позволяет одновременно получить качественную и количественную информацию о веществах, восстанавливающихся или окисляющихся на микроэлектроде (деполяризаторе), а также о характере электродного процесса.

Вольтамперометрический анализ включает в качестве составной части *полярографию*, в которой в качестве индикаторного электрода используется жидкий металлический электрод (обычно ртутный) в виде растущей, вытекающей из капилляра капли.

Использование ртутного электрода позволяет восстанавливать ионы электроотрицательных металлов (свинца, цинка, кадмия и др.). Кривая зависимости силы тока от потенциала (*полярограмма*) состоит из трех характерных участков: остаточного тока, участка крутого подъема тока («волна») и предельного тока (рисунок 5.3).

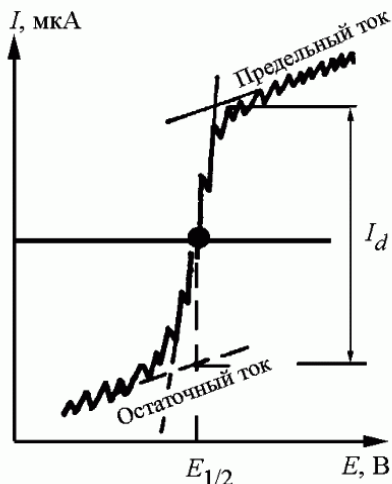


Рисунок 5.3 – Полярографическая волна

По значению предельного диффузионного тока (I_d) судят о концентрации вещества в растворе, а по потенциалу полуволны – о природе иона. Площадка диффузионного тока хорошо различима на полярографической кривой, если потенциалы полуволн веществ отличаются друг от друга более чем на 0,1–0,2 В. В этом случае на одной полярограмме можно получить хорошо выраженные волны нескольких веществ – *полярографический спектр*.

Современные разновидности полярографии. К современным методом относят осциллографическую, импульсную и переменнотокую полярографию, хронопотенциометрию и др.

Осциллографическая полярография – вольтамперометрия с быстрой линейной разверткой потенциала.

В этом методе поляризующее постоянное напряжение, изменяющееся по линейному закону, подают в отличие от классической полярографии с высокой скоростью (0,1–1 В/с). Развертку потенциала от некоторой начальной величины включают в определенный момент жизни капли. Высокая скорость развертки потенциала позволяет зарегистрировать всю полярограмму за время жизни одной капли (рисунок 5.4).

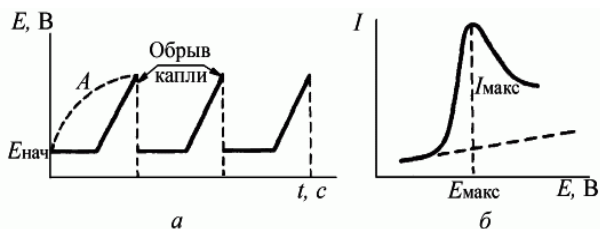


Рисунок 5.4 – Сигналы в осциллополярграфии:
а – временная диаграмма «пилообразной» развертки потенциала;
б – осциллополярграмма

Импульсная полярография. Существует два способа наложения импульсов и, соответственно две разновидности импульсной полярографии: нормальная и дифференциальная.

При *нормальной импульсной полярографии* индикаторный электрод поляризуют линейно увеличивающимися импульсами постоянного напряжения, налагаемыми на постоянный начальный потенциал. Каждый импульс подают на новую каплю, и через 50 мс потенциал возвращается к исходной величине (рисунок 5.5*а*). Нормальная импульсная полярограмма (рисунок 5.5*б*) имеет ту же форму, что и классическая (рисунок 5.4).

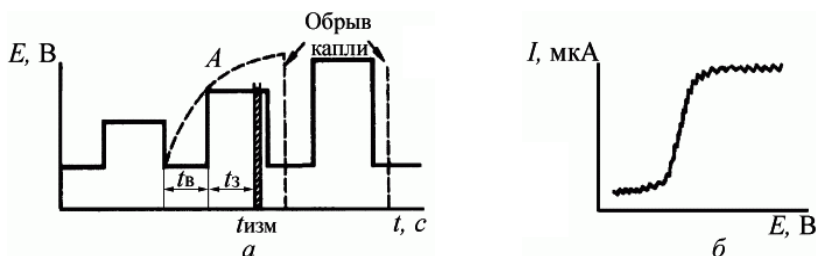


Рисунок 5.5 – Временная диаграмма и соответствующая ей
нормальная импульсная полярограмма

Этот метод особенно эффективен при работе с твердыми индикаторными электродами (из платины, графита и т. п.).

В методе *дифференциальной импульсной полярографии* традиционно на линейно увеличивающееся постоянное напряжение через равномерные промежутки времени налагают одинаковые импульсы в течение данного времени при определенной частоте сети питания (рисунок 5.6).

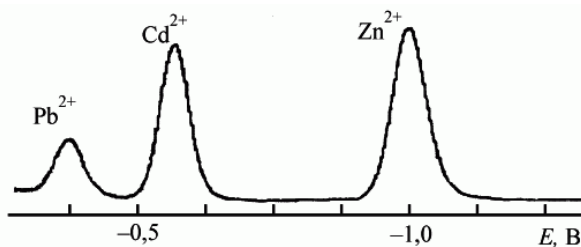


Рисунок 5.6 – Вид дифференциальной импульсной полярограммы

Переменно-токовая полярография. Известны две разновидности переменноточковой полярографии: синусоидальная и квадратно-волновая. В методе синусоидальной переменноточковой полярографии поляризующее напряжение является суперпозицией линейно увеличивающегося постоянного напряжения и переменного напряжения синусоидальной формы с фиксированной частотой и амплитудой.

График зависимости амплитуды переменного тока от величины линейно меняющегося постоянного поляризующего напряжения называют *переменно-токовой полярограммой* (рисунок 5.7). Характеристиками переменноточковой полярограммы являются потенциал пика, ширина пика на половине высоты и ток или высота пика. Минимальная определяемая концентрация при обратимом восстановлении деполяризатора – $5 \cdot 10^{-7}$ М вещества.

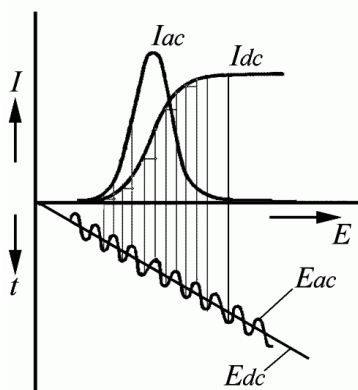


Рисунок 5.7 – Принцип переменноточковой полярографии

Примечание – Индексы *ac* и *dc* относятся, соответственно, к переменноточковой и постоянно-токовой составляющей сигнала.

Современная компьютерная обработка переменного-токовых программ позволяет строить трехмерные зависимости. В методе квадратно-волновой переменного-токовой полярографии линейно изменяющееся постоянное напряжение модулируют прямоугольными импульсами переменного напряжения.

В настоящее время традиционные полярографические методы анализа заменяются вольтамперометрическими с применением в качестве индикаторных электродов электроды из индифферентного электропроводящего материала (платины, золота, серебра, графита и других углеродных материалов).

Хронопотенциометрия относится к методам электрохимического анализа, основанным на определении зависимости величины электрического сигнала от времени. В методе хронопотенциометрии потенциал индикаторного электрода измеряют как функцию времени, при этом ток, протекающий через ячейку, поддерживают постоянным (либо изменяющимся во времени по заданному закону). В настоящее время популярностью пользуется автоматический анализ на основе *инверсионной хронопотенциометрии*.

Преимущество хронопотенциометрического метода состоит в том, что измеряемой величиной в нем является время – фактически длительность волны потенциала, по форме сходной с полярографической волной. Поскольку время легко оцифровывается, то процесс измерения легко автоматизировать, и даже промежуточные результаты эксперимента можно без труда передавать по современным линиям связи.

Для хронопотенциометрических измерений используют цилиндрическую проволоку или сферический электрод в виде висящей капли ртути. В случае, если измерительной гальваностатической стадии предшествует стадия предварительного электролиза, каждая последующая ступенька-волна хронопотенциограммы начинается только после полного израсходования вещества предыдущего компонента на электроде. При этом переходное время прямо пропорционально количеству электроактивного компонента на поверхности электрода, которое, в свою очередь, прямо пропорционально его концентрации в растворе.

Амперометрическое титрование основано на измерении величины диффузионного тока, который проходит через электролитическую ячейку, состоящую из поляризующегося индикаторного электрода (ртутный капельный или вращающийся твердый электрод) и электрода сравнения (каломельный, хлорсеребряный), при постоянном значении потенциала. Для фиксирования ТЭ в методе амперометрического титрования используют появление или исчезновение диффузионного тока на поляризующемся электроде. Величина диф-

фузионного тока пропорциональна концентрации вещества, участвующего в электрохимическом процессе на электроде и обуславливающего наблюдаемый диффузионный ток.

Зависимость величины предельного тока от количества добавленного реактива представляет собой типичную кривую амперометрического титрования (рисунок 5.8).

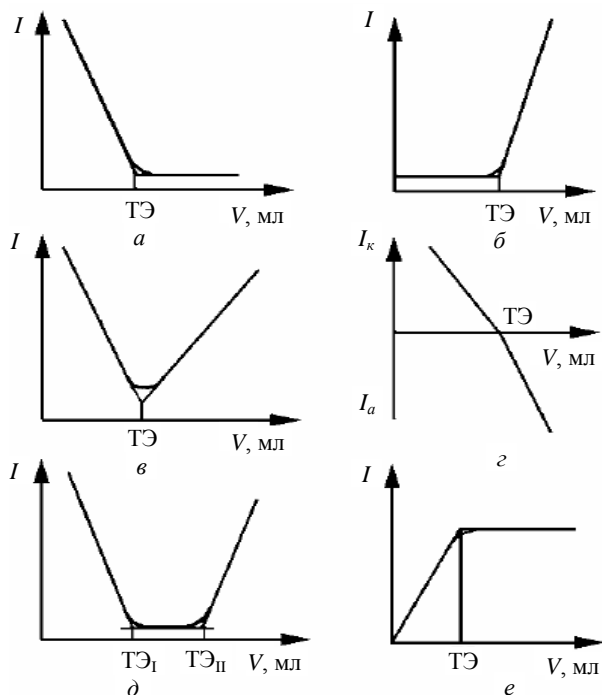


Рисунок 5.8 – Различные формы кривых амперометрического титрования

Для построения кривой титрования достаточно иметь по 3–4 точки для каждой ветви кривой. ТЭ находят экстраполяцией. Метод амперометрического титрования отличается от полярографического тем, что в полярографическом методе анализа сам определяемый ион должен восстанавливаться (или окисляться) на электроде. Для метода амперометрического титрования это не является обязательным: достаточно, чтобы на электроде мог восстанавливаться (или окисляться) хотя бы один из двух участвующих в титровании реагентов или продукт

их реакции. Для проведения метода амперометрического титрования можно использовать реакции осаждения, реакции окисления (восстановления) и реакции комплексообразования.

При выполнении амперометрического титрования в качестве индикаторного электрода чаще всего используют вращающийся твердый электрод.

Амперометрическое титрование применяют при анализе разбавленных растворов с концентрацией 10^{-2} – 10^{-5} моль·л⁻¹. От других электрохимических объемных методов амперометрическое титрование отличается высокой точностью определения малых количеств веществ, быстротой выполнения и возможностью выполнения анализа в присутствии большого количества посторонних веществ.

Инверсионная вольтамперометрия (ИВ) основана на электрохимическом концентрировании электроактивных компонентов раствора (металлов) при постоянном потенциале на поверхности индикаторного электрода и последующем растворении полученного концентрата при заданной скорости изменения потенциала.

Главными отличиями ИВ от классической полярографии (прямой вольтамперометрии) являются:

- наличие стадии накопления (электроконцентрирования) определяемого вещества;
- применение стационарных (обычно твердых) электродов вместо капающих.

Процесс измерений включает несколько стадий. В наиболее распространенном варианте метода – *анодной ИВ* – реализуют обычно четыре стадии: электрохимическая регенерация поверхности индикаторного электрода, электроконцентрирование – электролитическое накопление определяемых металлов на поверхности индикаторного электрода при его вращении, успокоение раствора перед съемкой вольтамперной кривой, измерительная стадия.

Аналитическим сигналом является высота анодного тока, пропорциональная концентрации определяемых ионов в растворе при постоянстве всех условий опыта, а потенциал анодного пика характеризует природу химического вещества в анализируемых условиях. Для оценки концентрации ионов металла можно измерять и площадь под пиком, и высоту пика. Величина и форма аналитического сигнала зависят от формы поляризующего напряжения в перечисленных выше вариантах вольтамперометрии.

Инверсионная вольтамперограмма имеет характерный вид кривой с пиками (рисунок 5.9).

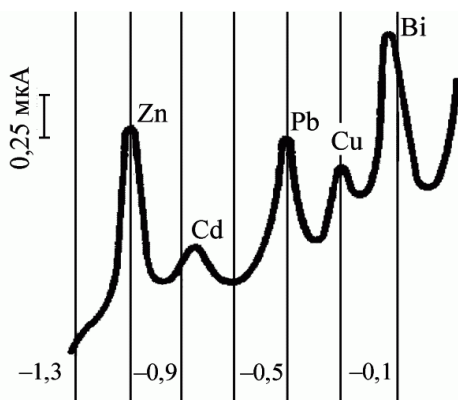


Рисунок 5.9 – Инверсионная вольтамперограмма, снятая в режиме линейной развертки потенциала

Инверсионная хронопотенциометрия (ИХП) включает в себя стадию предварительного накопления и гальваностатического растворения осадка. Традиционно наибольшее распространение получила *анодная ИХП* тяжелых металлов. На хронопотенциограмме возникает ступенька-волна, длительность которой прямо пропорциональна количеству растворенного с электрода компонента, т. е. концентрации этого же компонента в анализируемом растворе.

В анодной ИХП последовательность возникновения волн соответствует расположению определяемых металлов в ряду напряжений, а длительность задержек – переходное время – прямо пропорциональна концентрации их ионов в растворе.

Катодная инверсионная вольтамперометрия. В случае катодной инверсионной вольтамперометрии вещество концентрируют на электроде в виде продукта окисления. Включив развертку потенциала в направлении более отрицательных потенциалов, регистрируют катодную инверсионную вольтамперограмму восстановления полученного продукта.

Большой интерес для аналитиков представляет современная разновидность инверсионной вольтамперометрии – **адсорбционная инверсионная вольтамперометрия**. Этот метод основан на предварительном адсорбционном концентрировании определяемого компонента на поверхности электрода и последующей регистрации вольтамперограммы полученного продукта. Таким способом можно концентрировать многие органические соединения, а также ионы металлов в виде комплексов с органическими лигандами (особенно азот-

и серосодержащими). В качестве индикаторных электродов пригодны стационарный ртутный электрод, электроды из угольных материалов, химически модифицированные электроды, при использовании которых чувствительность определения повышается. Метод пригоден для определения многочисленных органических и неорганических веществ, которые не могут быть сконцентрированы электролитически, но способны сильно и воспроизводимо адсорбироваться на электроде (предел обнаружения – на уровне 10^{-10} – 10^{-11} моль·л⁻¹).

На величину и форму аналитического сигнала могут влиять различные факторы (тип индикаторного электрода, состав фонового раствора, потенциал электролиза, его длительность и др.).

Тип индикаторного электрода. Индикаторным электродом обычно служит вращающийся платиновый, углеродный (пирографитовый, углесталловый, стеклоуглеродный) или золотой электрод. В инверсионной вольтамперометрии применяют также стационарный ртутный электрод (висящая ртутная капля) и пленочные ртутные электроды (слой амальгамы на серебряной подложке). Твердые индикаторные электроды имеют другой интервал поляризации, и их поверхность во время регистрации вольтамперограммы не возобновляется.

Состав фонового раствора уменьшает сопротивление раствора; образует комплексы с определяемыми или мешающими ионами; предотвращает гидролиз многовалентных ионов; влияет на потенциал и равновесные потенциалы пар металл – металл, обратимость электродного процесса, вязкость раствора и коэффициент диффузии ионов, адсорбцию ионов (молекул) фона или комплекса металл – лиганд на поверхности электрода, а следовательно, на величину остаточного тока и полезного сигнала; ширину рабочей области потенциалов рабочего электрода.

Потенциал электролиза и его длительность обычно соответствуют потенциалу предельного тока. Длительность электролиза зависит от концентрации металла в растворе: чем она меньше, тем больше необходимо времени для получения хорошо измеряемого сигнала. Обычно время электролиза не превышает 10 мин.

Обратимый и необратимый электродные процессы в ИВ. Если в последовательности стадий электрохимической реакции самой медленной является диффузия, а остальные стадии протекают относительно быстро, то такой процесс называется *обратимым* и, наоборот, если процесс разряд-ионизации ионов протекает с малой скоростью, то процесс называют *необратимым*. В нем относительно быстро протекают все стадии кроме электрохимической, лимитирующей процесс. При протекании тока отклонение потенциала от равновесного

значения велико. При этом разница в положении пиков анодного и катодного процессов тем меньше, чем больше число электронов (n) участвует в электродной реакции.

Растворенные окислители восстанавливаются в рабочей области потенциалов и вызывают возникновение дополнительного тока, который маскирует ток аналитического сигнала. Существует много методов удаления их из раствора.

Химический метод состоит в добавлении к раствору соответствующего восстановителя. *Физический* заключается в понижении парциального давления кислорода над анализируемым раствором и как следствие – в удалении кислорода из раствора. Для этого чаще всего пользуются деаэрацией раствора, его вакуумированием или замораживанием.

При *фотохимическом* методе происходит дезактивация кислорода путем фотохимической реакции с радикалами, полученными при введении в раствор фотоактивного вещества и облучении этого раствора ультрафиолетовым светом.

При *электрохимическом* методе используют прекращение перемешивания раствора по окончании стадии электронакопления.

Наложение пиков элементов. Образование интерметаллических соединений. Соседние пики элементов, расположенных близко по потенциалам, могут накладываться, искажаться по форме и затруднять определение высот. Для устранения этих помех используют ряд приемов:

- *Выбор потенциала электролиза*, при котором один элемент выделяется на электроде, а другой – нет.

- *Подбор подходящего фона, содержащего лиганд.* Для маскировки одного из ионов потенциалы сдвигаются в отрицательную сторону тем сильнее, чем более прочный комплекс металла с лигандом и чем больше концентрация лиганда. Удаляется элемент путем комплексообразования, осаждения, восстановления до металла, электролизом и т. д.

- *Смена электролита после электролиза.* Накопление ведут на одном фоне, а анодное растворение – на другом. При этом во время замены электролита контакт между рабочим электродом и электродом сравнения не должен прерываться.

- *Уменьшение скорости изменения потенциала* приводит к сужению пиков, их раздвижению по оси потенциалов, хотя при этом уменьшаются высоты пиков.

- *Остановка потенциала.* После получения пика более электроотрицательного элемента остановка потенциала позволяет провести анодное растворение первого пика без мешающего влияния второго,

затем развертка потенциала продолжается и записывается пик второго элемента. Управление аналитическим процессом с помощью компьютера позволяет оптимизировать условия осаждения и последующей съемки кривых, а путем обработки регистрируемых сигналов разделять налагающиеся соседние пики.

При совместном выделении нескольких металлов на электроде могут образовываться сплавы или интерметаллические соединения (ИМС). Сигналы анодного растворения таких соединений могут отличаться от сигналов отдельных элементов, что искажает информацию о содержании этих элементов в исследуемом растворе. ИМС не всегда являются вредным фактором в методе ИВ: в аттестованных методиках определения мышьяка в различных объектах сигнал As(III) получают при растворении его ИМС с золотом (на золотом или золото-графитовом электроде).

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) природного (гумусовые) или техногенного (синтетические) происхождения оказывают разнобразное мешающее влияние на определение тяжелых металлов методом ИВ. Для обеспечения правильности результата анализа методом ИВ используют деструкцию ПАВ и введение в раствор неионогенного вещества.

Применяют различные *типы индикаторных (рабочих) электродов*.

Стационарные ртутные электроды нашли широкое применение благодаря своим выгодным электрохимическим свойствам и особенно благодаря широкой катодной области рабочих потенциалов. В настоящее время используют стационарные ртутные капельные электроды (СРКЭ). Различают два вида СРКЭ: висящий ртутный капельный электрод со стеклянным капилляром и стационарный ртутный капельный электрод на металлической подложке (рисунок 5.10).

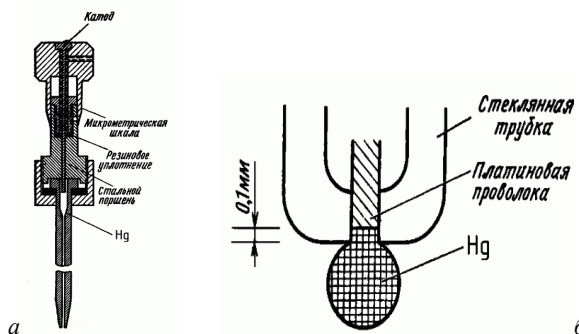


Рисунок 5.10 – Конструкции висящего стационарного ртутно-капельного

электрода: *a* – с капилляром; *б* – на металлической подложке

У висящих СРКЭ ртутная капля «подвешена» на ртутном столбике в капилляре с внутренним диаметром 0,15–0,50 мм. Ртуть выдавливается в капилляр поршнем (иглой) с помощью микрометрического винта. У СРКЭ на металлической подложке инертные контакты изготовлены чаще всего из золота, серебра или платины.

Твердые вращающиеся электроды имеют различное конструктивное исполнение, но включают в себя сходные по функциям элементы (рисунок 5.11).

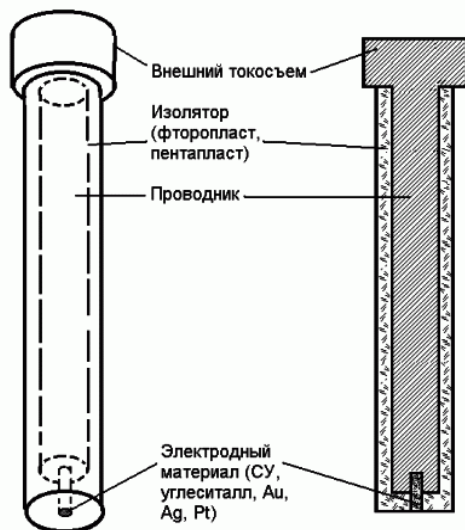


Рисунок 5.11 – Конструкция вращающегося твердого электрода

Ртутный пленочный электрод (РПЭ) на Ag-субстрате представляет собой тонкую пленку ртути (20–100 мкм), нанесенную на отшлифованную серебряную проволоку или путем погружения ее в чистую ртуть, или путем электролиза. Серебряная подложка крепится в инертном материале: стекле, фторопласте или полиэтилене. Поверхностная пленка ртути тщательно растирается (калькой, фильтром) по серебру для предотвращения контакта серебра с раствором.

Импрегнированный графитовый электрод (ГЭ) получают путем пропитки под вакуумом заготовок из спектрального угля специальными составами: воском, смесью парафина с полиэтиленом, парафина с полистиролом или эпоксидными смолами. Графитовые электроды

имеют ограниченное применение, так как при электролизе на них металлы взаимодействуют между собой и аналитические сигналы искажаются. ГЭ применяют наряду со стеклоуглеродным электродом для определения никеля, кобальта, ртути и металлов благороднее ртути.

Ртутно-графитовый электрод (РГЭ) имеет более широкое применение чем графитовый электрод. Его получают, нанося на подложку ГЭ пленку мельчайшей капельки ртути путем электролиза заранее или непосредственно в анализируемом растворе.

Золото-графитовый электрод (ЗГЭ) получают нанесением тонкой пленки золота на поверхность ГЭ путем электролиза раствора солей золота. ЗГЭ дает наивысшую чувствительность при определении мышьяка за счет образования интерметаллического соединения. Одновременно определяют ртуть и другие металлы. Для определения ртути и мышьяка применяется также золотой электрод в форме диска.

Ультрамикроэлектроды (УМЭ) – это твердые электроды с линейными размерами менее 10–20 мкм; могут представлять собой торец микропроволочки из платины или золота, запаянной в химическое стекло (рисунок 5.12).

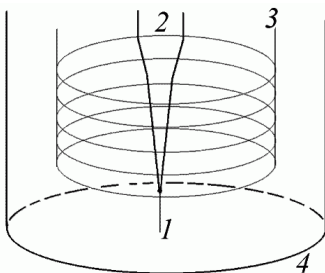


Рисунок 5.12 – Схематическое изображение ультрамикроэлектрода:

1 – торец платиновой проволоки; 2 – электрический вывод;

3 – место общего контакта; 4 – стеклянный изолятор

Наиболее перспективным считается так называемый ансамбль электродов из 6–65–100 и более электродов (рисунок 5.13). Визуальный и электрический контроль трудно реализуем и не гарантирует высокие эксплуатационные характеристики электрода.

Использование УМЭ позволяет проводить анализ в природном объекте, применять их в новейших детекторах для жидкостной хроматографии, контроллерах на сточных коллекторах и т. д. Применение УМЭ до настоящего времени ограничено, в основном, исследова-

тельскими лабораториями.

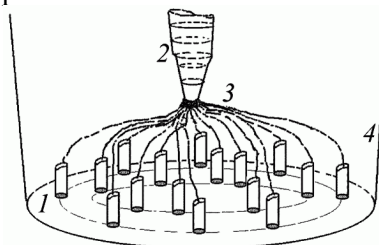


Рисунок 5.13 – Схематическое изображение ансамбля из 16 платиновых УМЭ: 1 – один из сегментов ансамбля (торец Pt-микропроволоки); 2 – электрический вывод (оттянутый «носик» Pt-проволоки); 3 – место общего контакта (спая); 4 – стеклянный изолятор

Тема 6. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

6.1. Рефрактометрический анализ

К *оптическим методам* анализа относят физико-химические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения. Оптические методы включают в себя большую группу спектральных методов анализа.

Рефрактометрия – это метод исследования веществ, основанный на определении показателя (коэффициента) преломления (рефракции) и некоторых его функций.

Приборы для определения показателя преломления (ПП) методами рефрактометрии называют *рефрактометрами*.

Если луч света переходит из одной среды в другую, то он частично отражается от поверхности раздела, а частично переходит во вторую среду, изменяя при этом свое первоначальное направление, т. е. преломляясь.

Показателем преломления (n) называют отношение синуса угла падения света к синусу угла его преломления:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n. \quad (6.1)$$

Если луч света переходит из вакуума или из воздуха в другую сре-

ду, то угол падения всегда больше угла преломления. Если луч света переходит из среды, более преломляющей, в среду, менее преломляющую, то угол падения оказывается меньше угла преломления и формула (6.1) принимает следующий вид:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{1}{n}. \quad (6.2)$$

Согласно законам оптики ПП зависит от скорости распространения света в пустоте и в данной среде:

$$n = \frac{v_{cp}}{v_n}, \quad (6.3)$$

где v_{cp} – скорость распространения света в пустоте;
 v_n – скорость распространения света в данной среде.

Электромагнитная теория Максвелла связывает показатель преломления с диэлектрической проницаемостью среды (ϵ) уравнением:

$$\epsilon = n^2. \quad (6.4)$$

Диэлектрическая проницаемость зависит от поляризации молекулы, ее дипольных моментов. Таким образом и ПП отражает особенности строения молекулы исследуемого вещества.

Показатель преломления вещества зависит также от длины волны падающего света. Зависимость ПП от длин волны света характеризует *дисперсию* (D) вещества. Мерой дисперсии служит разность между значениями ПП, измеренных при различных длинах волн.

Значения показателя преломления зависят не только от длины волны света, но и температуры, а в случае газов необходимо также учитывать давление. Для жидкостей и твердых тел ПП обычно определяют относительно воздуха, а для газов – относительно вакуума.

Для рефрактометрического анализа растворов в широких диапазонах концентраций пользуются таблицами или эмпирическими формулами, важнейшие из которых (для растворов сахарозы, этанола и др.) утверждаются международными соглашениями и лежат в основе построения шкал специализированных рефрактометров для анализа промышленной и сельскохозяйственной продукции.

В настоящее время разработаны способы анализа трехкомпонентных растворов, основанные на одновременном определении их ПП и плотности или вязкости либо на проведении химических превращений с измерением ПП исходных и конечных растворов. Эти способы применяют при контроле нефтепродуктов, фармацевтических препара-

ратов и др. Идентификация органических соединений, минералов, лекарственных веществ осуществляется по таблицам ПП, приводимым в справочных изданиях.

Различают следующие группы методов рефрактометрии:

- методы прямого измерения углов преломления света при прохождении им границы раздела двух сред;
- методы, в которых используется явление полного внутреннего отражения (ПВО) света;
- интерференционные методы;
- фотометрические методы, в которых используется зависимость коэффициента отражения (или коэффициента пропускания) света на границе двух сред от соотношения их показателя преломления;
- прочие методы (измерение фокусного расстояния линзы и кривизны ее поверхностей для определения ПП ее материала, измерение поперечного смещения луча плоскопараллельной пластинкой из исследуемого материала, иммерсионный метод и т. д.).

Наиболее распространены *первые три* из указанных групп методов рефрактометрии.

Для измерения методами 1-й группы образцу придают форму призмы (дисперсионные призмы) и определяют ПП, добиваясь поворотом призмы того, чтобы угол отклонения луча был минимален (рисунок 6.1а).

При другом способе измерения показателя преломления исследуемый образец помещают в специально изготовленную призму с известным ПП (рисунок 6.1б). Для измерения показателя преломления жидкостей призматические образцы выполняются полыми и заливаются исследуемой жидкостью. Точность определения ПП этими методами – 10^{-5} , а разности ПП двух веществ – 10^{-7} .

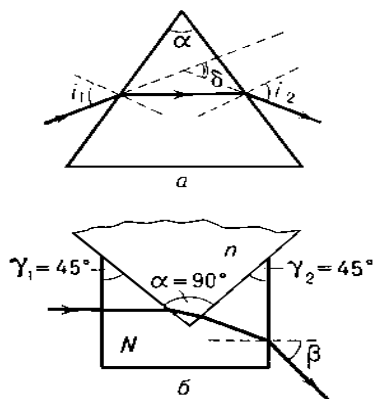
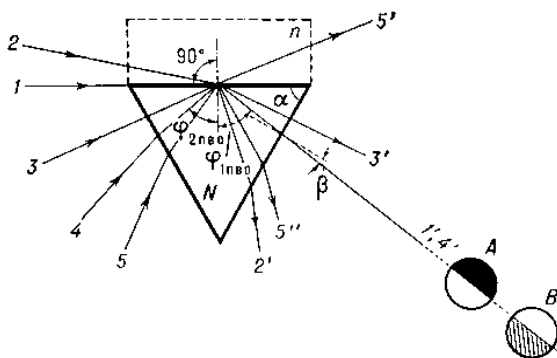


Рисунок 6.1 – Определение показателя преломления

по отклонению луча в призматических образцах

Наиболее распространены *рефрактометры Аббе* с призмными блоками и компенсаторами дисперсии, позволяющие определять ПП в «белом» свете по шкале или цифровому индикатору. Максимальная точность абсолютных измерений (10^{-10}) достигается на *гониометрах* с помощью методов отклонения лучей призмой из исследуемого материала.

Очень часто используются и методы рефрактометрии, основанные на явлении ПВО. Образец с измеряемым ПП приводится в оптический контакт с эталонной призмой из материала с высоким и заранее точно измеренным показателем преломления (рисунок 6.2).



**Рисунок 6.2 – Измерение показателя преломления
с использованием явления полного внутреннего отражения**

Свет может направляться как со стороны образца, так и со стороны призмы. В обоих случаях в очень узком интервале углов падения пучка лучей на границу раздела образца и призмы в поле зрения наблюдательной зрительной трубы появится четкая граница, разделяющая темный и светлый участки поля. Один из участков (темный при освещении со стороны образца, светлый при освещении со стороны призмы) соответствует лучам, претерпевающим ПВО, а граница этого участка – предельному, или критическому, углу падения луча. Точность метода ПВО – 10^{-5} .

В *интерференционных методах* разность ПП сравниваемых сред определяют по числу порядков интерференции лучей, прошедших через эти среды (рисунок 6.3). Точность этих методов достигает 10^{-7} – 10^{-8} . Интерферометры используют также для точного (до 10^{-7}) определения разностей ПП растворов. Для этой же цели служат диф-

ференциальные рефрактометры, основанные на отклонении лучей системой двух-трех полых призм. Их применяют, например, при измерениях в газах и разбавленных растворах.

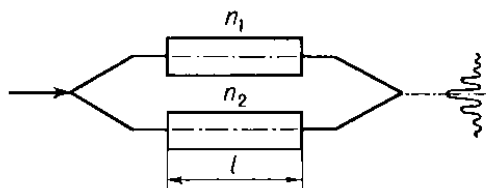


Рисунок 6.3 – Принцип действия интерференционного рефрактометра

Автоматические рефрактометры для непрерывной регистрации показателя преломления в потоках жидкостей используют на производствах при контроле технологических процессов и автоматическом управлении ими, а также в лабораториях для контроля ректификации и как универсальные детекторы жидкостных хроматографов.

При идентификации минералов показатель преломления мелких крупинок (порошков) определяют *иммерсионным методом*, погружая крупинки в капли иммерсионных жидкостей с известными ПП и наблюдая в микроскоп момент совпадения ПП. Обратный вариант иммерсионного метода – идентификация расплавов органических веществ с помощью микроскопа и набора стеклянных порошков с известными показателями преломления (метод Кофлера) – получил распространение при анализе лекарственных препаратов.

Достоинством рефрактометрических методов химического количественного анализа являются быстрота измерений, малый расход вещества и высокая точность. В некоторых случаях по виду кривых ПП можно сделать выводы о характере взаимодействия веществ и образований соединений.

Рефрактометрия применяется для идентификации химических соединений, количественного и структурного анализа, определения физико-химических параметров веществ, а также для контроля качества и состава различных продуктов в химической, фармацевтической, пищевой и многих других отраслях промышленности.

6.2. Поляризационный анализ

Для обнаружения, анализа, получения и преобразования поляризованного света, а также в процессе исследований и измерений, осно-

ванных на явлении поляризации света, используют оптические приборы, называемые *поляризационными*. Их используют для фотометрических и пирометрических измерений, кристаллооптических исследований и в других областях науки и технологии.

Простейший поляризационный прибор и основной элемент более сложных приборов – *поляризатор* – представляет собой устройство для преобразования оптического излучения с произвольными поляризационными характеристиками в поляризованное излучение. Для получения полностью или частично поляризованного света используют одно из трех физических явлений:

- поляризацию при отражении или преломлении света на границе раздела двух прозрачных сред;
- линейный дихроизм;
- двойное лучепреломление.

При прохождении света через оптически анизотропную среду (например, кристалл) наблюдается явление *двойного лучепреломления*,

т. е. раздвоение световых лучей, обусловленное зависимостью показателя преломления этой среды от направления электрического вектора световой волны. Раздвоенные световые волны имеют взаимно перпендикулярные плоскости поляризации: одна перпендикулярна главному сечению, т. е. плоскости, проходящей через направление луча света и оптическую ось кристалла (*обыкновенный луч*), другая параллельна главному сечению (*необыкновенный луч*). Скорость распространения обыкновенной волны и, следовательно, показатель преломления для нее не зависят от направления ее распространения, а скорость распространения и показатели преломления необыкновенной волны зависят. При распространении света вдоль оптической оси кристалла двойное лучепреломление отсутствует.

Среды, обладающие оптической анизотропией в области полос поглощения света, неодинаково поглощают обыкновенный и необыкновенный лучи. Это явление называют *линейным дихроизмом*. Поляризаторы, в которых один из лучей поглощается, а прошедший через поляризатор луч оказывается полностью поляризованным, называют дихроичными. К дихроичным поляризаторам относят, в частности, *поляроиды* – поляризационные светофильтры.

Все поляризаторы (линейные, циркулярные, эллиптические) можно использовать и как анализаторы поляризованного света.

Простейшими линейными анализаторами являются *поляризационные призмы*, с помощью которых получают линейно-поляризованное оптическое излучение. Обычно поляризационные призмы состоят из

двух- или трехгранных призм, выполненных из оптически анизотропных кристаллов. Проходящее через них излучение преодолевает границу раздела двух сред, на которой резко различаются условия преломления света для лучей, поляризованных в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (*призма Николя*). Подобные поляризационные призмы называются *однолучевыми*. *Двухлучевые* призмы пропускают обе взаимно перпендикулярные линейно-поляризованные компоненты исходного луча, пространственно разделяя их.

Схема большинства поляризационных приборов включает последовательно расположенные на одной оси линейный поляризатор и анализатор. Если их плоскости поляризации взаимно перпендикулярны, система не пропускает свет. Изменение угла между этими плоскостями приводит к изменению интенсивности проходящего через систему света. Удобство этой схемы для сравнения и измерения интенсивностей световых потоков обусловило ее преимущественное применение в *фотометрах* – приборах для измерения световых (фотометрических) величин (освещенности, силы света, яркости и др.). Фотометры находят применение в светотехнике и технике сигнализации, при химическом анализе веществ и в других областях науки и производства.

Для исследования сред, обладающих оптической анизотропией, применяют поляризационные приборы – *поляризационные микроскопы*. В них используют две схемы наблюдений интерференционных явлений, возникающих в прозрачных объектах.

Наибольшее распространение поляризационная микроскопия получила при исследовании минералов, зерен в шлифах сплавов, животных и растительных тканей и клеток.

Для обнаружения и количественного определения поляризации света используют поляризационные приборы, простейшими из которых являются *полярископы* (круговые и линейные, или плоские), принцип действия которых основан на интерференции поляризованных лучей.

Поляриметрия – методы исследования вещества, основанные на измерении угла поворота плоскости поляризации света оптически активными средами.

Согласно электромагнитной теории света световые волны являются поперечными волнами, т. е. колебания их происходят в плоскости, перпендикулярной к направлению луча. У естественного луча колебания происходят во всех плоскостях, перпендикулярных к его направлению. При прохождении света через различные кристаллы оказывается, что решетки некоторых из них пропускают лучи только определенного направления колебания. При выходе из кристалла колебания

луча происходят уже в одной плоскости. Луч, колебания которого происходят только в одной плоскости, называется *поляризованным лучом*; плоскость, в которой происходят колебания луча, – *плоскостью колебания поляризованного луча*, а плоскость, перпендикулярная к ней, – *плоскость поляризации*. Все вещества и растворы могут быть разделены на две категории в зависимости от их отношения к поляризованному свету. Вещества, способные вращать плоскость поляризации луча поляризованного света, являются *оптически активными веществами*, другие – *оптически неактивными*.

При прохождении поляризованного света через оптически активную среду может возникнуть два эффекта:

- изменение направлений колебаний – вращение плоскости поляризации;
- разложение плоскополяризованного луча на два компонента, обладающих вращением в разные стороны.

Оптическая активность веществ обуславливается двумя факторами: особенностями кристаллической решетки вещества и особенностями строения молекулы вещества. В зависимости от этих факторов оптически активные вещества разделяют на два типа.

К *первому типу* относят твердые вещества – кристаллы (например, кварц). Оптическая активность некоторых кристаллических осадков используется в кристаллохимии для определения отдельных ионов. Особенно широко используется вращение плоскости поляризации кристаллами в микроскопической технике. Кристаллы бывают право- или левовращающие. Эти оптические показатели являются важными характеристиками кристаллов.

Вещества *второго типа* проявляют активность только в растворенном или газообразном состоянии. Оптическая активность их обусловлена особенностями строения молекул. К ним относятся в основном органические вещества: глюкоза, винная кислота, морфин и др. Оптически активные молекулы не имеют центра и плоскости симметрии.

Вращение плоскости поляризации может происходить по часовой стрелке и наоборот. В первом случае вращение называется *правым* и удельное вращение плоскости поляризации считается *положительным*, а во втором случае – *левым* и удельное вращение плоскости поляризации считается *отрицательным*.

Удельное вращение плоскости поляризации зависит от природы вещества, длины волны поляризуемого света и температуры. С увеличением длины волны удельное вращение плоскости поляризации уменьшается. С увеличением температуры удельное вращение плоскости поляризации увеличивается. Поэтому все исследования враще-

ния плоскости поляризации должны относиться к определенным значениям длины волны и температуры.

Для растворов, оптическая активность которых обусловлена молекулярным строением растворенного вещества, удельное вращение плоскости поляризации зависит также от концентрации раствора и от растворителя, в котором растворено исследуемое вещество.

В некоторых случаях наблюдается изменение удельного вращение плоскости поляризации от времени. Это явление называется *мутацией* и связано с переходом одной оптической формы растворенного вещества в другую.

В сахарной промышленности поляриметрический метод применяют для определения содержания сахаристых веществ. В масложировой промышленности он используется совместно с рефрактометрическим методом для идентификации масел. Некоторые масла, обладающие одинаковыми показателями преломления, имеют резко отличающиеся значения удельного вращение плоскости поляризации. Например, мятное и укропное масла имеют одинаковый показатель преломления, равный 1,486, а удельное вращение плоскости поляризации мятного масла достигает минус 34° , укропного – плюс 170° .

В фармацевтическом производстве поляриметрия используется для идентификации некоторых лекарственных средств.

Для определения смесей некоторых оптически активных веществ предложен *спектрополяриметрический метод*, в котором удельное вращение плоскости поляризации устанавливают в зависимости от длины волны.

Для измерения угла поворота плоскости поляризации монохроматического света, проходящего через оптически активные вещества, применяют *поляриметр*. Поляриметры делят на визуальные и фотоэлектрические в зависимости от типа измерительного элемента-анализатора (глаз или фотоэлектрический приемник), который реагирует на изменение интенсивности света.

Исследуемое вещество помещают между полутеневым поляризатором (устройством, создающим поляризованный свет), состоящим из двух половин (рисунок 6.4), и анализатором. Измерение угла вращение сводится к повороту плоскости поляризации анализатора до визуального выравнивания яркостей двух половин поля зрения в окуляре отсчетного устройства. Если плоскость поляризации анализатора AA перпендикулярна биссектрисе угла 2α (рисунок 6.4а), обе половины (I и II) поля зрения имеют одинаковую полутеневую освещенность (отсюда название – полутеневой поляризатор). При повороте анализатора и изменении положения плоскости AA относительная освещен-

ность половин поля зрения резко меняется (рисунок 6.4б и 6.4в). Измеряемый угол считают со шкалы отсчетного устройства.

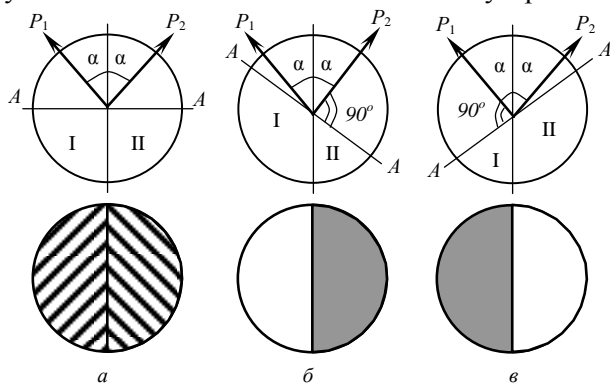


Рисунок 6.4 – Полутеневые поляризаторы (P_1 и P_2 – плоскости поляризации двух половин поляризатора, 2α – угол между ними)

Методика визуальной регистрации угла поворота плоскости поляризации достаточно чувствительна, что позволяет использовать полутеневые поляриметры для физических исследований. В автоматических поляриметрах измерение угла осуществляется с помощью электронных систем, их пороговая чувствительность достигает 10^{-7} градусов.

К поляриметрам относят также приборы для определения *степени поляризации* частично поляризованного света.

6.3. Нефелометрический и турбидиметрический анализы

В нефелометрическом и турбидиметрическом анализах используется явление рассеяния света твердыми частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии.

Нефелометрическим методом анализа (нефелометрией) называют метод, основанный на измерении интенсивности потока света, рассеянного твердыми частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии (т. е. под углом 90° или каким-либо другим).

Турбидиметрическим методом анализа (турбидиметрией) называют метод, основанный на измерении интенсивности потока света, прошедшего через раствор, содержащий взвешенные частицы. Интенсивность уменьшается вследствие поглощения и рассеяния светового потока.

При турбидиметрических измерениях величина, называемая *мутностью*, соответствует оптической плотности.

Для турбидиметрических измерений можно использовать любой *фотометр* или *спектрофотометр*. Если растворитель и рассеивающие частицы бесцветны, максимальная чувствительность достигается при использовании излучения голубой или ближней ультрафиолетовой области. Для окрашенных систем оптимальную длину волны необходимо подбирать экспериментально.

При этих методах анализа получаемые осадки, вернее, взвеси, должны иметь ничтожную растворимость и быть стойкими во времени, а получение правильных результатов при анализе суспензий зависит от методики получения суспензий и воспроизводимости их оптических свойств. На размеры частиц и оптические свойства суспензий влияют концентрация ионов, образующих осадок, отношение между концентрациями смешиваемых растворов, порядок смешивания растворов, скорость смешивания, время, требуемое для получения максимальной мутности, стабильность дисперсии, присутствие посторонних электролитов, присутствие неэлектролитов, температура, наличие защитных коллоидов.

Для нефелометрических измерений используют *нефелометры* или *флуориметры*. Применение методов, основанных на измерении рассеяния света, достаточно ограничено, прежде всего, потому, что на измеряемый сигнал сильно влияет размер частиц. Поэтому необходимо строгое соблюдение идентичности условий построения градуировочного графика и анализа исследуемого раствора. Нефелометрия и турбидиметрия могут быть полезными для селективных аналитических реакций, в результате которых образуется твердое соединение. В практике аналитической химии они используются только в тех случаях, когда определяемые ионы или вещества нельзя определить фотометрическими методами (например, сульфаты и хлориды, которые не дают устойчивых окрашенных соединений).

Довольно широко используется метод *турбидиметрического титрования*. При этом могут быть использованы только такие реакции, которые протекают достаточно быстро (например, реакция образования хлорида серебра или сульфата бария). Не могут быть использованы реакции, проведение которых требует сложных операций.

В некоторых случаях турбидиметрические определения проводятся *методом стандартных серий*. По этому методу исследуемый раствор в слое определенной толщины сравнивают с набором стандартных растворов такой же толщины, отличающихся друг от друга по интенсивности окраски примерно на 10–15%. Незвестная концен-

трация равна концентрации стандартного раствора, окраска которого совпадает с окраской исследуемого раствора или находится между двумя ближайшими – более слабо и более сильно окрашенными. Для применения метода необходимым условием является постоянство окраски стандартных растворов.

Необходимость создания постоянных условий определения делают этот метод очень неточным, полуколичественным. Наиболее точные результаты и в турбидиметрии, и в нефелометрии дают фотометрические методы измерения интенсивности света в различных вариантах. Более интересным является применение методов, основанных на рассеянии света, для определения средней молекулярной массы полимеров в растворах.

Тема 7. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

7.1. Понятие спектроскопии. Типы спектров

Спектроскопия – разделы физики и аналитической химии, посвященные изучению спектров взаимодействия излучения (в том числе электромагнитного излучения, акустических волн и др.) с веществом. Спектральный анализ широко применяется в химии, астрофизике, металлургии и т. д. По спектрам было открыто несколько химических элементов.

Атомы каждого химического элемента имеют строго определенные резонансные частоты, в результате чего именно на этих частотах они излучают или поглощают свет. Это приводит к тому, что в спектроскопе на спектре видны линии (темные или светлые) в определенных местах, характерных для каждого вещества. Интенсивность линий зависит от количества вещества и даже его состояния. В количественном спектральном анализе определяют содержание исследуемого вещества по относительной или абсолютной интенсивностям линий или полос в спектрах. Оптический спектральный анализ характеризуется относительной простотой выполнения, экспрессностью, отсутствием сложной подготовки проб к анализу, незначительным количеством вещества (10–30 мг), необходимого для анализа на большое число элементов. Спектры испускания (эмиссии) получают переводением вещества в парообразное состояние и возбуждением атомов элементов нагреванием вещества до +1 000...+10 000 °С. В качестве источников возбуждения спектров при анализе материалов, проводя-

щих ток, применяют искру, дугу переменного тока. Для анализа растворов широко используют пламя различных газов.

По *типам спектров* различают эмиссионную и абсорбционную спектроскопию. Первая исследует спектры испускания возбужденных атомов, ионов и молекул, вторая – спектры поглощения.

По *диапазонам длин волн* (в порядке убывания) выделяют: радиоспектроскопию, микроволновую, инфракрасную, ультрафиолетовую и рентгеновскую спектроскопию.

Широкое применение получили методы *лазерной спектроскопии, электроно- и нейтронографии*. Распределение атомных частиц по массам и энергиям изучают *масс-спектрометрия* и *ядерная спектроскопия*, электронов по энергиям – *фотоэлектронная, рентгеноэлектронная и мессбауэровская спектроскопия*.

Экспериментальные исследования спектров производят с помощью спектральных приборов – *монохроматоров, спектрометров, спектрографов, спектрофотометров, спектроанализаторов*. Обработку спектров производят на ЭВМ, встроенных в приборы.

7.2. Фотометрический метод анализа

Фотометрический анализ относится к абсорбционным методам, т. е. основан на измерении поглощения света веществом. Он включает *спектрофотометрию, фотоколориметрию и визуальную фотометрию*, которую обычно называют колориметрией.

В большинстве случаев при фотометрических определениях определяемый компонент с помощью химической реакции в растворе переводят в соединение, поглощающее электромагнитное излучение, затем измеряют его оптическую плотность (абсорбционность). Каждое вещество поглощает излучение с определенными, характерными только для него длинами волн, и на этом основан качественный анализ по светопоглощению. Основными оптическими характеристиками растворов окрашенных соединений в фотометрии являются интенсивность окраски и цвет раствора.

Основой количественного анализа в фотометрии является *закон Бугера – Ламберта – Бера*, заключающийся в следующем: оптическая плотность (абсорбционность) растворов при прочих разных условиях прямо пропорциональна концентрации вещества и толщине поглощающего слоя:

$$A = \varepsilon l c, \quad (7.1)$$

где A – оптическая плотность ($A = -\lg(I : I_0) = -\lg T$);

I_0, I – интенсивность потока света, направленного на поглощающий раствор и прошедшего через него, соответственно;

c – концентрация вещества, моль/л;

l – толщина светопоглощающего слоя;

ε – молярный коэффициент светопоглощения;

T – коэффициент пропускания.

Для определения концентрации анализируемого вещества наиболее часто используют следующие методы:

- молярного коэффициента светопоглощения;
- градуировочного графика;
- добавок;
- дифференциальной фотометрии;
- фотометрического титрования.

Метод молярного коэффициента поглощения. С помощью этого метода определяют оптическую плотность нескольких стандартных растворов (A_{cm}). Для каждого раствора рассчитывают коэффициент поглощения ($k = A_{cm} : (lc_{cm})$) и полученное значение усредняют. Затем измеряют оптическую плотность анализируемого раствора (A_x) и рассчитывают концентрацию (c_x) по формуле

$$c_x = A_x : (kl). \quad (7.2)$$

При *методе градуировочного графика* готовят серию разведений стандартного раствора, измеряют их поглощение, строят график в координатах $A_{cm} - c_{cm}$. Затем измеряют поглощение анализируемого раствора и по графику определяют его концентрацию.

Метод добавок применяют при анализе растворов сложного состава, так как он позволяет автоматически учесть влияние «третьих» компонентов. Сначала определяют оптическую плотность анализируемого раствора (A_x), содержащего определяемый компонент неизвестной концентрации (c_x), а затем в анализируемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента (c_{cm}) и вновь измеряют оптическую плотность (A_{x+cm}):

$$c_x = c_{cm} A_x : (A_{x+cm} - A_x). \quad (7.3)$$

Метод дифференциальной фотометрии. В дифференциальной фотометрии второй луч света проходит не через растворитель, а через окрашенный раствор известной концентрации, так называемый раствор сравнения. Затем строят график зависимости оптической плотности раствора от длины волны падающего света.

Фотометрическим методом можно определять также компоненты смеси двух и более веществ. Эти определения основаны на свойстве аддитивности оптической плотности:

$$A_{см} = A_1 + A_2 + \dots + A_n, \quad (7.4)$$

где $A_{см}$ – оптическая плотность смеси;

A_1, A_2, A_n – оптические плотности для различных компонентов смеси.

На образование окрашенных соединений влияют *прочность комплексных соединений, посторонние комплексообразующие ионы, концентрация водородных ионов, реагенты с индикаторными свойствами, образование окрашенных комплексов с посторонними ионами.*

В фотометрическом анализе широко используется экстракция из водного раствора в органический растворитель. Такие методы называются *экстракционно-фотометрическими*. Окрашенные соединения экстрагируют в следующих случаях:

- для уменьшения диссоциации комплексного соединения;
- для концентрирования окрашенного комплекса;
- для концентрирования окрашенного соединения с целью повышения чувствительности определения.

Фотометрические методы анализа применяются для контроля разнообразных производственных процессов. Эти методы могут быть применены для анализа больших и малых содержаний, но особенно ценной их особенностью является возможность определения примесей (до 10^{-5} – $10^{-6}\%$). Методы абсорбционной спектроскопии используют в химической, металлургической, фармацевтической и других отраслях, а также в медицине и сельскохозяйственном производстве.

Промышленностью выпускаются приборы для абсорбционной спектроскопии (*колориметры, фотометры, фотозлектроколориметры, спектрофотометры*), в которых используют различные комбинации осветителей, монохроматоров и приемников света.

7.3. Радиоспектроскопия, ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонансы

Радиоспектроскопия изучает переходы между энергетическими уровнями квантовой системы вещества, индуцированные электромагнитным излучением радиодиапазона. Регистрируют спектры поглощения веществ при частоте электромагнитного поля от 10^3 до $6 \cdot 10^{11}$ Гц.

Для получения спектров исследуемый образец помещают в *резонатор* (устройство, в котором происходит накопление энергии колебаний, поставляемой извне), *волновод* (канал, вдоль которого распространяется радиоволна) или высокочастотный контур, подвергают действию радиочастотного поля и фиксируют спектр резонансного поглощения образцом энергии радиоволн, используя стационарные, импульсные или косвенные методы регистрации.

Стационарный метод регистрации состоит в том, что образец непрерывно облучают слабым полем, частоту которого медленно увеличивают. Часть энергии поля поглощается образцом, что фиксируют по уменьшению амплитуды электромагнитных колебаний. Зависимость коэффициента поглощения от частоты представляет собой стационарный спектр поглощения.

Импульсный метод применяют в спектроскопии ядерного магнитного и электронного парамагнитного резонансов, действие которых рассмотрено ниже. Образец подвергают действию короткого и мощного радиочастотного импульса, переводящего систему частиц в когерентное нестационарное квантовое состояние. Применение двух и более последовательных импульсов повышает чувствительность и разрешающую способность метода.

Косвенные методы состоят в том, что резонансное поглощение образцом радиочастотного поля регистрируют по изменению некоторых физических свойств вещества, из которого состоит образец (интенсивность люминесценции, анизотропия радиоактивного излучения, температура и др.).

Методами радиоспектроскопии впервые обнаружено вынужденное излучение вещества, что привело к созданию квантовых генераторов.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) базируется на регистрации резонансного поглощения энергии радиочастотного электромагнитного излучения ядрами атомов исследуемого вещества, помещенного в постоянное магнитное поле.

В радиочастотном поле происходят квантовые переходы ядер с одного уровня на другой. Они сопровождаются изменением ориентации магнитного момента ядер и обуславливают резонансное поглощение веществом энергии электромагнитного излучения. На этом явлении основан метод исследования веществ *по спектрам ЯМР* – графикам зависимости энергии, поглощаемой образцом, от постоянного магнитного поля при постоянной частоте резонансного поглощения. Область спектра, в которой имеется детектируемый сигнал с одним или несколькими максимумами, называют *линией поглощения ЯМР*. Описанный метод называют *стационарным*. Для увеличения его ин-

формативности радиочастотным полем действуют на образец не непрерывно, а короткими мощными импульсами.

Импульсный метод ЯМР состоит в изменении частоты переменного поля, что обуславливает использование Фурье-преобразования сигнала в спектр.

Спектр ЯМР изолированных ядер представляет собой одну линию, соответствующую $H = H_0$, где H_0 – напряженность магнитного поля, при которой происходит резонансное поглощение электромагнитной энергии ядрами данного типа. Спектральная линия ЯМР твердого тела может быть описана кривой Гаусса (рисунок 7.1), на которой интенсивность линии поглощения соответствует функции $g(h)$, где $h = H - H_0$. Линии ЯМР-спектра твердых тел характеризуют формой и шириной, которую регистрируют на половине максимальной интенсивности линии. Их регистрация – область спектроскопии, названная *ЯМР широких линий*. По широким линиям ЯМР определяют расстояния между парамагнитными ядрами, углы между их валентными связями, а также идентифицируют окружающие атомы.

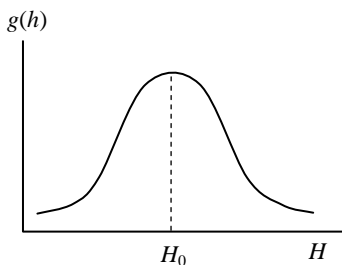


Рисунок 7.1 – Типичная форма спектральной линии ЯМР твердого тела, отвечающая кривой Гаусса

Точные значения параметров спектров получают из квантово-механических расчетов. Соответствующие программы входят в математическое обеспечение современных спектрометров ЯМР.

Спектроскопия ЯМР относится к неразрушающим методам анализа. Она дает информацию о диффузии в твердых телах, водородных связях и ассоциации в жидкостях, степени упорядоченности макромолекул, адсорбции, электронной структуре ионных и жидких кристаллов.

За открытие явления ЯМР американские физики Ф. Блох и Э. Перселл были удостоены (1952 г.) Нобелевской премии.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) – метод изучения структуры твердых тел путем регистрации и анализа

резонансного поглощения радиоволн (10^9 – 10^{11} Гц) исследуемым веществом, происходящего вследствие квантовых переходов между подуровнями парамагнитных ионов. ЭПР имеет синоним – *электронный спиновой резонанс*, подчеркивающий важную роль спинов электронов в этом явлении.

Физическая сущность метода ЭПР состоит в том, что в отсутствие постоянного магнитного поля магнитные моменты неспаренных электронов вещества направлены произвольно. При наложении поля проекции магнитных моментов на направление поля принимают определенные значения. Если на образец подействовать переменным магнитным полем с определенной частотой, то в веществе индуцируются квантовые переходы. Вероятность переходов с поглощением и испусканием кванта одинакова. Однако в связи с тем, что на нижнем уровне число электронов больше, число переходов с нижнего уровня на верхний будет преобладать над числом обратных переходов. В результате будет происходить резонансное поглощение веществом энергии переменного магнитного поля, которое регистрируется радиоспектрометром в виде колоколообразного всплеска регистрируемого сигнала, похожего на спектральную линию ЯМР.

Методом ЭПР можно идентифицировать и определить концентрацию парамагнитных частиц в веществе, находящемся в любом агрегатном состоянии, определить положение иона в кристаллической решетке и локализацию дефектов решетки, изменение ориентации спинов электронов проводимости в полупроводниках. Методом ЭПР изучают свободные радикалы в биологических системах и металлоорганических соединениях. Для идентификации природы радикалов составлены атласы спектров ЭПР.

Субмиллиметровая спектроскопия как раздел радиоспектроскопии субмиллиметрового диапазона (10^{11} – 10^{12} Гц) электромагнитного излучения появилась в 1970–1980 гг. Этот диапазон менее доступен экспериментально, чем соседние ИК- и СВЧ-диапазоны. Поэтому субмиллиметровая спектроскопия возникла лишь после создания монокроматических генераторов субмиллиметровых волн.

Наиболее распространены два метода субмиллиметровой спектроскопии:

- Фурье-спектроскопия, являющаяся продолжением и развитием методов классической спектроскопии;
- монокроматическая спектроскопия с применением генераторов, обеспечивающих непрерывную перестройку частоты излучения.

Фурье-спектроскопия – метод оптической спектроскопии, в котором получение спектров осуществляют в два приема: сначала реги-

стрируют так называемую интерферограмму исследуемого излучения, а затем путем ее Фурье-преобразования вычисляют спектр. При этом используют Фурье-спектрометр – оптический прибор, основным элементом которого служит интерферометр – прибор, основанный на явлении интерференции (рисунок 7.2).

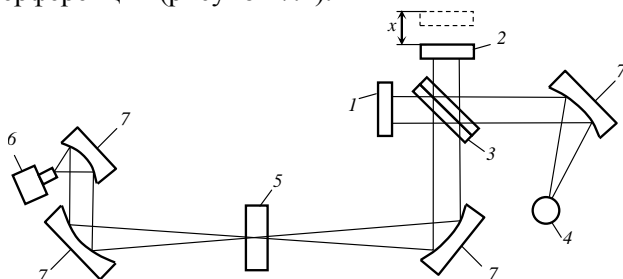


Рисунок 7.2 – Оптическая схема Фурье-спектрометра

Интерферометр содержит два зеркала (1) и (2), установленных взаимно перпендикулярно, и полупрозрачную светоразделительную пластину (3). Последняя размещена в месте пересечения пучков света от источника излучения (4) и пучков, отраженных от обоих зеркал. Пучок света от источника, попадая на пластину (3), разделяется на два пучка. Один из них направляется на неподвижное зеркало (1), второй – на подвижное зеркало (2). Отраженные от зеркал пучки выходят из интерферометра через пластину (3), фокусируются на образце (5) и поступают в детектор излучения (6). Для манипуляций с пучком света используются сферические зеркала (7).

Пучки отличаются друг от друга оптической разностью хода, величина которой зависит от положения зеркала (2). При его перемещении на расстояние x происходит интерференция пучков, и интенсивность результирующего потока света $I(x)$ периодически меняется (модулируется). Частота модуляции зависит от частоты падающего излучения (ν) и величины x . В результате детектор (6) регистрирует систему световых полос – *интерферограмму*, т. е. зависимость интенсивности световой волны от разности хода пучков в плечах интерферометра. При поглощении образцом излучения с какой-либо частотой происходит уменьшение интенсивности интерферограммы, соответствующей этой частоте. Затем с помощью встроенной в спектрометр ЭВМ выполняют Фурье-преобразование интерферограммы – интегральное преобразование, предложенное в 1822 г. французским физиком и математиком Ж. Фурье. В результате получают спектр исследуе-

мого образца и определяют на нем полосы поглощения.

Достоинствами Фурье-спектрометра являются краткое время (порядка 1 мс) регистрации спектров, низкое соотношение сигнал – шум, высокое спектральное разрешение (до $0,1 \text{ см}^{-1}$), небольшие габариты прибора. Фурье-спектрометры применяются в различных областях исследований (химии, физике, материаловедении и др.).

Монохроматическая спектроскопия основана на использовании перестраиваемых по частоте генераторов излучения СВЧ-диапазона, типа лампы обратной волны (ЛОВ). Этот метод, иногда называемый *ЛОВ-спектроскопией*, имеет преимущество перед Фурье-спектроскопией по разрешающей способности регистрируемых сигналов. Управление спектрометром и обработку результатов осуществляют с помощью компьютера. Современные высокоавтоматизированные ЛОВ-спектрометры дают возможность получать в реальном масштабе времени амплитудные и поляризационные спектральные характеристики электромагнитной волны до и после ее взаимодействия с исследуемым объектом, в том числе в условиях внешних воздействий (температура, давление, электрические и магнитные поля и др.).

Применяется субмиллиметровая спектроскопия при анализе примесей в особо чистых веществах, неразрушающем контроле, биологии, физике твердого тела.

7.4. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия, или *ИК-спектроскопия*, – раздел спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения электромагнитных волн. Это длинноволновая область спектра, границы которой условны. Она начинается сразу же за красным концом видимого спектра (780 нм) и далеко вклинивается в микроволновую область, граница которой находится около миллиметровой области.

Инфракрасные спектры возникают в результате колебательного (отчасти вращательного) движения молекул, а именно – в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния молекул. ИК-излучение при прохождении через образец поглощается на частотах, совпадающих с некоторыми колебательными и вращательными частотами молекул или с частотами колебаний кристаллической решетки вещества образца. В результате снижения интенсивности излучения на этих частотах образуются полосы поглощения (рисунок 7.3). Количественная связь между интенсивностью падающего и прошедшего через образец излучения соответству-

ет закону Бугера – Ламберта. ИК-спектр поглощения представляют графически в виде зависимости от частоты (или длины волны) величин, характеризующих поглощающее вещество (коэффициентов пропускания и поглощения, оптической плотности). Такое исследование выполняют с помощью специальных ИК-спектрометров, снабженных обычно зеркальной фокусирующей оптикой.

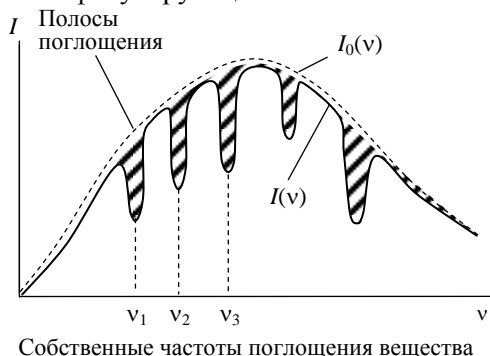


Рисунок 7.3 – Частотная зависимость падающего на образец $I_0(\nu)$ и прошедшего через него $I(\nu)$ излучения

В классическом абсорбционном ИК-спектрометре излучение от источника с непрерывным ИК-спектром (например, от накаливаемого электрическим током стержня) пропускают через кювету с исследуемым веществом и направляют через входную щель монохроматора на приемник излучения. Сигнал от приемника усиливают и регистрируют, чаще всего путем сканирования.

Параметры ИК-спектров – число полос поглощения; их положение, форма, ширина, величина поглощения зависят от химического состава и структуры образца, его агрегатного состояния, температуры и давления. По параметрам ИК-спектров судят о величине и механизмах межмолекулярных взаимодействий в веществе.

Пределы характеристических частот химических связей и групп атомов сведены в специальные таблицы. Анализ ИК-спектров поглощения с помощью ЭВМ позволяет разложить перекрывающиеся полосы на составляющие, которые легче отнести к определенным видам колебаний молекул.

Абсорбционные спектры поглощения информативны при изучении окрашенных и непрозрачных в видимой области, а также ярко люминесцирующих веществ. ИК-спектры отражения применяют при исследовании монокристаллов, неорганических твердых веществ, минералов.

В случае сильно поглощающих веществ, из которых не удастся изготовить тонкий образец, для получения ИК-спектров поглощения применяют методы **нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)**. Они основаны на проникновении света из оптически более плотной конденсированной среды в менее плотную среду на глубину порядка длины волны при *полном внутреннем отражении*. Нарушение полного внутреннего отражения заключается в том, что коэффициент отражения света от границы раздела сред становится меньше единицы вследствие поглощения света в слое отражающей среды, в который проникает волна. Величина ослабления отраженной волны зависит от поляризации падающей волны и пропорциональна показателю поглощения второй среды. Спектр НПВО подобен спектру поглощения этой среды. Для увеличения контрастности спектров НПВО увеличивают число отражений, что эквивалентно удлинению пути, пройденного лучом света в поверхностном слое образца 2 (рисунок 7.4). Такой метод получил название *многократного нарушенного полного внутреннего отражения*.

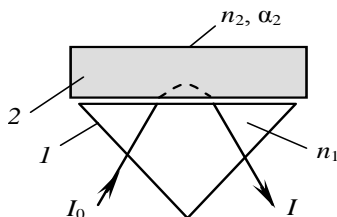


Рисунок 7.4 – Схема НПВО: **I** – призма из оптически плотного материала, **2** – образец из менее плотного материала

ИК-спектроскопию применяют для изучения структуры полупроводников, полимеров, биологических объектов, в том числе живых клеток, для анализа смесей и идентификации чистых веществ, полимеров. Для определения признаков новых веществ применяют так называемые системы искусственного интеллекта.

Метод ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (ИК-Фурье) был разработан с целью устранить ограничения, встречающиеся при работе с дисперсионным оборудованием. Главной трудностью был медленный процесс сканирования. Требовался метод, в котором все инфракрасные частоты измерялись бы одновременно, а не по отдельности. Решение было найдено в виде такого простого оптического прибора, как *интерферометр*. Интерферометр производит един-

ственный тип сигнала, в котором «закодированы» все инфракрасные частоты. Сигнал можно измерить очень быстро, за время порядка одной секунды. Таким образом, время, затрачиваемое на образец, уменьшается с нескольких минут до нескольких секунд. Принцип действия интерферометра был изложен выше (см. параграф 7.3).

Расшифровка отдельных частот проводится с помощью преобразования Фурье. Он осуществляется с помощью компьютера, который после обработки сигнала выдает пользователю желаемую информацию о спектре для анализа (рисунок 7.5).



Рисунок 7.5 – ИК-Фурье-спектрометр

Преимущество ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием состоит в том, что он является неразрушающим методом с высокой скоростью измерений и использованием более чувствительных детекторов. ИК-Фурье-спектрометры – самокалибрующиеся измерительные приборы – имеют большее оптическое пропускание. Высокая чувствительность позволяет определять даже небольшое содержание примесей. Это делает ИК-Фурье-спектроскопию незаменимым инструментом для достоверного качественного и количественного анализа практически любого образца. Метод ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием сделал возможным развитие многих новых методик анализа образцов, которые были разработаны для решения сложных задач, чего нельзя было достичь старыми методами.

7.5. Ультрафиолетовая спектроскопия

Ультрафиолетовое излучение, или *УФ-излучение*, – не видимое глазом электромагнитное излучение, занимающее спектральную об-

ласть в пределах $\lambda = 10\text{--}400$ нм между видимым и рентгеновским излучением. Существует ближнее (400–200 нм) УФ-излучение и далекое (200–10 нм) УФ-излучение, которое называют вакуумным, так как воздух для него непрозрачен, что обуславливает применение вакуумных спектрометров. Известно также излучение в промежутке между вакуумным и рентгеновским.

Ультрафиолетовая спектроскопия – спектроскопия УФ-области спектра. Спектры веществ в далекой УФ-области являются предметом исследования вакуумной спектроскопии. Для работы в ближней области спектра используют приборы, оптические схемы которых такие же, как у приборов для видимого света. Отличие состоит в замене стеклянных оптических деталей (призм, линз, зеркал), которые сильно поглощают УФ-излучение, на более прозрачные – кварцевые. При измерении интенсивности УФ-излучения в качестве эталонных источников применяют имеющие известное распределение спектральной яркости ленточную вольфрамовую лампу, угольную дугу и *синхротронное излучение* – излучение электромагнитных волн заряженными частицами, движущимися со скоростями, близкими к скорости света, в магнитном поле, искривляющем их движение. Стандартными приемниками ультрафиолетовых лучей являются фотодиоды, фотоумножители и другие приборы, в которых используется способность УФ-излучения вызывать ионизацию и фотоэффект.

Ультрафиолетовая спектроскопия имеет большое значение при изучении астрономических объектов.

7.6. Лазерная спектроскопия

Лазерная спектроскопия – раздел оптической спектроскопии, в основе которого лежит использование лазерного излучения.

В спектральных приборах применяют лазеры с фиксированной или с перестраиваемой частотой в диапазоне от далекой инфракрасной области до вакуумного ультрафиолета. Высокая монохроматичность лазерного излучения дает возможность определять спектральные линии с разрешением $10^{-2}\text{--}10^{-3}$ см⁻¹. Пространственная когерентность лазерного пучка позволяет фокусировать излучение на площадку размером порядка 100 нм и исследовать малые количества вещества. Благодаря короткой длительности лазерных импульсов можно изучать процессы, протекающие за $10^{-8}\text{--}10^{-13}$ с. Лазерная спектроскопия может быть реализована на значительных расстояниях (например, в

атмосфере).

На основе перестраиваемых лазеров разработаны оригинальные методы спектроскопии.

Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия состоит в экспозиции образца между зеркалами резонатора лазера на пути лазерного излучения. Излучение, отражаясь от зеркал резонатора, многократно проходит через образец. Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия – один из наиболее чувствительных методов регистрации слабых линий поглощения: коэффициент поглощения составляет 10^{-8} – 10^{-10} см⁻¹, что позволяет обнаружить примеси атомов с концентрацией до 10^{-4} атомов/см³. Методом внутрирезонаторной лазерной спектроскопии определяют в веществе следовые количества Na, Li, Ba, Sr, V и редкоземельных металлов. Он позволяет наблюдать разрушение структуры комплексных соединений.

Спектроскопию комбинационного рассеяния (рамановскую спектроскопию) применяют для изучения органических и неорганических веществ в любых агрегатных состояниях за исключением черных и глубоко окрашенных образцов, а также соединений, демонстрирующих сильную флуоресценцию в видимой части спектра. По спектрам комбинационного рассеяния идентифицируют вещества, исследуют динамику кристаллической решетки, определяют химические связи и группы в молекулах, изучают изомерию, фазовые переходы в образцах, адсорбцию, обнаруживают микропримеси.

Лазерное излучение может возбуждать на поверхности образцов поверхностные акустические волны, что составило основу *оптико-акустической спектроскопии* твердого тела. Это неразрушающий метод, позволяющий изучать те же свойства вещества, что и абсорбционная спектроскопия, в любом агрегатном состоянии при $T \sim 4$ – 1000 К. Его применяют для высокочувствительного анализа жидкостей (растворы органических соединений, комплексов металлов) и твердых веществ, например, руд.

Использование лазеров с перестраиваемой частотой привело к развитию спектроскопии *резонансного комбинационного рассеяния*, которое возникает, когда частота возбуждающего света совпадает с областью частот поглощения вещества. Этот метод позволяет определить низкие концентрации веществ, что особенно важно для биологии и биохимии.

7.7. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия (масс-спектроскопия) – метод исследования вещества, основанный на ионизации атомов и молекул и регистрации спектра масс образовавшихся ионов.

Масс-спектрограф – прибор, в котором регистрацию ионов осуществляют с помощью фотопластинки. На нее направляют пучки ионов с разными значениями массы (m) и заряда (q) иона, которые образуют в разных местах проявленной фотопластинки следы в виде полос.

В *масс-спектрометре* ионы регистрируют электрическими методами. Под действием поля ионы движутся по круговой траектории с определенным радиусом. Ионы с одинаковой кинетической энергией, но с разными массами или зарядами проходят через поле по разным траекториям. Масс-спектрометр работает в условиях глубокого вакуума (10^{-5} – 10^{-6} Па и выше). Масс-спектр представляет собой зависимость ионного тока от m/q . Каждый пик ионного тока соответствует, например, ионам изотопов какого-либо элемента с одинаковыми зарядами. Высота пиков пропорциональна содержанию изотопа в образце.

Масс-спектроскопию применяют для определения изотопного состава элементов в веществе и точного измерения их атомных масс. Высокая чувствительность масс-спектроскопии позволяет использовать ее для микроанализа веществ (определяемая масса $\sim 10^{-13}$ г).

Специфическим методом оптической спектроскопии является *фотозлектронная спектроскопия*, основанная на измерении энергетических спектров электронов, вылетающих из образца при фотозлектронной эмиссии. Метод позволяет исследовать внешние и внутренние электронные оболочки атомов, химические связи в молекулах и определять состав вещества.

К специализированному разделу оптической спектроскопии относится *спектроскопия кристаллов*, предметом исследования которой являются спектры кристаллических веществ в диапазоне оптического излучения.

7.8. Атомно-абсорбционная спектроскопия

При использовании методов атомной спектроскопии образец (чаще раствор), содержащий анализируемые вещества, распыляется в виде струи мелких капелек. Небольшая часть этого потока переносится к ячейке атомизации, в качестве которой обычно используются

пламя, нагреваемая печь или плазма. В высокотемпературной среде ячейки атомизации растворитель аэрозоля испаряется практически мгновенно, оставляя сухие частицы анализируемого образца. Эти частицы быстро превращаются в газообразные молекулы, свободные нейтральные атомы или ионы. Относительное содержание каждого типа частиц сильно зависит от температуры и среды в ячейке атомизации.

В методах *атомной абсорбции*, *атомной эмиссии* и *атомной флуоресценции* ячейку атомизации и ее рабочие характеристики выбирают так, чтобы получить максимально возможную долю нейтральных атомов. Во всех трех методах энергия передается этим атомам, но механизм, по которому происходит возбуждение атомов, и способы измерения соответствующих сигналов различны.

Физическую основу атомно-абсорбционной спектроскопии составляет поглощение резонансной частоты атомами в газовой фазе. Если на невозбужденные атомы направить излучение света с резонансной частотой поглощения атомов, то излучение будет поглощаться атомами, а его интенсивность уменьшится. В атомно-абсорбционной спектроскопии уменьшение интенсивности излучения связано с количеством невозбужденных атомов.

В современной технике атомно-абсорбционного анализа используют два способа атомизации – *атомизация в пламени* и *электрических атомизаторов*.

Для получения пламени используют различные комбинации горючих газов с окислителями. Наибольшее применение получили воздушно-ацетиленовое и пламя оксида азота с ацетиленом.

Образование свободных атомов в пламени является следствием совокупности процессов, включая получение аэрозоля из раствора анализируемой пробы, испарение растворителя из капелек аэрозоля, испарение твердых частичек аэрозоля и диссоциацию молекул на атомы, процессы возбуждения и ионизации атомов, образование новых соединений в результате реакций с составными частями пламени. Однако этот способ атомизации имеет ряд ограничений, обусловленных реакциями в пламени, малой продолжительностью пребывания в нем частиц, опасностью работы с пламенем и большими объемами газов.

Более дешевыми, безопасными и эффективными являются электротермические атомизаторы с применением тонкостенной графитовой печи. Температура такой печи регулируется специальным электронным устройством с программным управлением. Процесс проходит три этапа: высушивание пробы, озоление и атомизация. Атомизация может проходить двумя путями:

- проба сначала испаряется с нагретой поверхности атоизатора, а затем диссоциирует на элементы в газовой фазе;
- проба первоначально диссоциирует до соответствующих оксидов, а затем восстанавливается до металла.

В практике атомно-абсорбционного анализа для количественных определений обычно применяют *метод градуировочного графика* и *метод добавок*.

Для перевода пробы в раствор при атомно-абсорбционном анализе в качестве растворителей применяют воду, минеральные кислоты и их смеси, органические растворители и т. д. Во всех случаях должно быть обеспечено полное извлечение определяемого элемента из точно взятой навески.

Предел обнаружения с помощью атомно-абсорбционного анализа для многих элементов характеризуется величиной порядка 10^{-5} – $10^{-6}\%$, что в абсолютном выражении значения составляет 10^{-12} – 10^{-4} г. Погрешность определения обычно составляет примерно 5% и в зависимости от различных условий изменяется в пределах от 3 до 10%. Методы атомно-абсорбционной спектроскопии используются в анализе практически любого технического или природного объекта, особенно там, где необходимо определить небольшие содержания элементов. Методики атомно-абсорбционного определения разработаны более чем для 70 элементов периодической системы Д. И. Менделеева.

К недостаткам метода атомно-абсорбционной спектрометрии следует отнести затруднительность одновременного определения нескольких элементов. Атомно-абсорбционным методом не определяются элементы, резонансные линии которых лежат в далеком ультрафиолете (углерод, фосфор, галогены и др.).

Для измерения атомной абсорбции применяют *однолучевые* и *двухлучевые атомно-абсорбционные спектрофотометры*.

При использовании *однолучевого* атомно-абсорбционного спектрофотометра свет от источника света длиной волны, соответствующей линии поглощения исследуемого элемента, пропускается через пламя, в которое впрыскивается мелкодисперсный аэрозоль раствора пробы. В пламени проба образует атомные пары, которые поглощают падающее излучение в отношении, прямо пропорциональном его концентрации. Излучение резонансной линии выделяют из спектра с помощью монохроматора и направляют на фотоэлектрический детектор. Выходной сигнал детектора после усиления регистрируют гальванометром или цифровым вольтметром и записывают в аналоговой форме на ленте пишущего потенциометра. Для увеличения производительности спектрофотометры снабжаются устройствами цифровой

печати и автоматической подачи образцов.

В *двухлучевом* спектрофотометре первичный пучок резонансного излучения с помощью обтюратора и поворотных зеркал делится на два пучка, один из которых далее проходит через атомизатор, а второй – в обход его. Затем оба пучка попеременно направляются на входную щель монохроматора и поочередно детектируются, усиливаются и сравниваются друг с другом. На выходе такого прибора отсчитывается непосредственно значение поглощения.

7.9. Атомно-эмиссионная спектроскопия

В *атомной эмиссии*, где часть нейтральных атомов определяемого элемента в газовой фазе возбуждается при столкновениях с молекулами, ионами, атомами или электронами в ячейке атомизации, измеряется энергия, испускаемая этими возбужденными атомами при их переходе в основное состояние путем излучения.

В атомной эмиссии возбуждение атомов образца почти не контролируется (лишь в общем виде путем выбора температуры в ячейке атомизации). Следовательно, спектр атомной эмиссии каждого элемента обычно состоит из большого числа линий, и эмиссионный спектр каждого образца является суммой спектров всех элементов в образце.

Обычно эмиссионные спектры регистрируют в наиболее удобной оптической области длин волн от ~ 200 до $\sim 1\,000$ нм. Для регистрации спектров в области менее 200 нм требуется применение вакуумной спектроскопии, чтобы избавиться от поглощения коротковолнового излучения воздухом. Для регистрации спектров в области более 1 000 нм требуются специальные инфракрасные или микроволновые детекторы. По положению и относительной интенсивности отдельных линий в этих спектрах проводят *качественный спектральный анализ*. В качестве источников света для атомно-эмиссионного анализа используют пламя горелки или различные виды плазмы, включая плазму электрической искры или дуги, плазму лазерной искры, индуктивно-связанную плазму, тлеющий разряд и др.

Сравнивая интенсивность специально выбранных спектральных линий в спектре пробы с интенсивностью тех же линий в спектрах эталонов, определяют содержание элемента, выполняя таким образом *количественный спектральный анализ*. Интенсивность спектральных линий элемента зависит от концентрации этого элемента в пробе.

Наиболее широко распространенными приборами в эмиссионном спектральном анализе являются *кварцевые спектрографы* различных

модификаций, приборами для визуального спектрального анализа – *стилоскопы* и *стилометры*. В фотоэлектрических методах используют *квантометры* различных модификаций. Расшифровка спектров может осуществляться и на спектропроекторе или микроскопе после фотографирования спектров на фотопластинку.

Процесс атомно-эмиссионного спектрального анализа состоит из следующих основных звеньев:

- пробоподготовка;
- испарение анализируемой пробы (если она не газообразная);
- диссоциация – атомизация ее молекул;
- возбуждение излучения атомов и ионов элементов пробы;
- разложение возбужденного излучения в спектр;
- регистрация спектра;
- идентификация спектральных линий с целью установления элементного состава пробы (качественный анализ);
- измерение интенсивности аналитических линий элементов пробы, подлежащих количественному определению;
- нахождение количественного содержания элементов с помощью установленных предварительно градуировочных зависимостей.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ является самым распространенным экспрессным высокочувствительным методом идентификации и количественного определения элементов примесей в газообразных, жидких и твердых веществах, в том числе и высококипящих. Он широко применяется в различных областях науки и техники для контроля промышленного производства, в биологических, экологических исследованиях и т. д. Средний предел обнаружения методами эмиссионной спектроскопии составляет от 10^{-3} – 10^{-4} до $10^{-5}\%$. Погрешность определения характеризуется в среднем величиной 1–2%.

Важным достоинством атомно-эмиссионной спектроскопии является возможность бесконтактного, экспрессного, одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы.

Появление специализированных пламенных эмиссионных спектрометров привело к обособлению методов фотометрии пламени и придало им известную самостоятельность в качестве *пламенной эмиссионной спектроскопии*.

В спектрофотометрах для пламени вместо светофильтров применяют призмы и дифракционные решетки. Анализируемый раствор вводится в пламя горелки в виде аэрозоля. При этом растворитель ис-

паряется, а соли металла диссоциируют на атомы, которые при определенной температуре возбуждаются. Возбужденные атомы, переходя в нормальное состояние, излучают свет характерной частоты, который выделяется с помощью светофильтров, а его интенсивность измеряется фотоэлементом.

Количественные определения проводят *методом калибровочного графика* и *методом добавок*.

С точки зрения возможности определения ультрамалых абсолютных содержаний элементов-примесей (10^{-11} – 10^{-12} г) из оптических атомно-спектральных методов заслуживают особого внимания новые *атомно-флуоресцентные* и *атомно-ионизационные методы* с возбуждением и ионизацией атомов с помощью перестраиваемых лазеров на красителях, а также некоторые современные варианты оптических атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного методов анализа.

В последнее время широкое распространение получил *атомно-эмиссионный анализ с возбуждением спектров в высокостабильной индуктивно-связанной плазме (ИСП-АЭС)*. Современные анализаторы на основе этого метода обычно включают полихроматор с решеткой эшелле и приемники с зарядовой связью. Такая оптическая схема позволяет одновременно регистрировать все спектральные линии в ультрафиолетовом и видимом диапазонах. Программное обеспечение современных ИСП-АЭС-анализаторов способно автоматически рассчитывать концентрацию определяемых элементов по интенсивности их спектральных линий с коррекцией фона и возможных спектральных наложений. Такие анализаторы отличаются высокой точностью и продуктивностью.

7.10. Люминесцентный анализ

Под *люминесцентным анализом* понимают совокупность методов анализа, основанных на явлении люминесценции. В люминесцентном анализе используют все виды возбуждения, но чаще всего – фотовозбуждение.

Люминесцентный анализ подразделяют на качественный и количественный. *Качественный люминесцентный анализ* проводят по спектрам люминесценции; по их виду можно судить о присутствии того или иного вещества в пробе (анализируемом образце). Разновидностью качественного люминесцентного анализа является *сортовой анализ*, позволяющий обнаруживать малейшие различия в анализиру-

емых образцах и используемый для установления сортности и качества стекол, семян, сельхозпродуктов и т. д.

Количественный люминесцентный анализ основан на измерении интенсивности люминесценции определяемого вещества. В практике количественного люминесцентного анализа обычно применяют *метод градуировочного графика*. В настоящее время разработаны методы количественного люминесцентного определения почти всех элементов периодической системы при их содержании в среднем 0,5–5,0 мкг (при относительной погрешности 5–10%).

Люминесцентный анализ обладает высокой чувствительностью, низкими пределами обнаружения и используется преимущественно для обнаружения и количественного определения следовых количеств веществ в природных, промышленных и биологических объектах. Он включает в себя атомно-флуоресцентный анализ, флуориметрию, фосфориметрию, анализ по спектрам люминесценции кристаллофосфоров, хемилюминесцентный анализ.

Люминесценция – излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением, испускаемым веществом при данной температуре, и продолжающееся после поглощения энергии возбуждения в течение времени, которое значительно превышает период световых волн.

Вещества могут люминесцировать, находясь в любом агрегатном состоянии – газообразном, жидком (растворы веществ), твердом (стекла, кристаллические вещества). Основным условием люминесценции является наличие у веществ дискретных энергетических спектров. Вещества с непрерывным энергетическим спектром (например, металлы в конденсированном состоянии) не люминесцируют, поскольку энергия возбуждения у них непрерывно переходит в теплоту. Общее название веществ, обладающих способностью люминесцировать, – *люминофоры*.

По *длительности свечения* все виды люминесценции разделяют на флуоресценцию и фосфоресценцию.

К *флуоресценции* стали относить свечения, мгновенно (в течение до 10^{-8} с) затухающие после прекращения их возбуждения, а к *фосфоресценции* – свечения, продолжавшиеся заметный промежуток времени (от 10^{-6} с и более) после прекращения возбуждения. Такая классификация носила чисто качественный характер и не позволяла установить четкое различие между двумя указанными видами свечения.

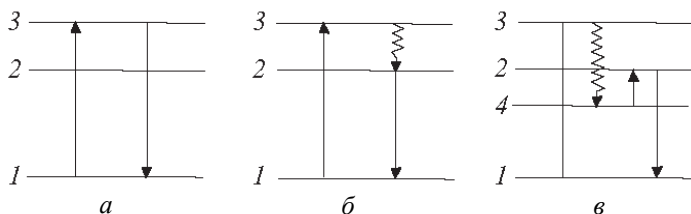
В настоящее время термины «флуоресценция» и «фосфоресценция» обычно применяют для того, чтобы отличить люминесценцию, воз-

никающую при переходах между электронными уровнями одной мультиплетности (например, синглет-синглетный переход), от переходов между электронными уровнями разной мультиплетности (например, триплет-синглетный переход).

Помимо флуоресценции и фосфоресценции существует еще один вид свечения, который идентичен по спектральному составу флуоресценции, но характеризуется длительностью, свойственной фосфоресценции. Этот вид свечения называют *замедленной флуоресценцией*. Он относится к типу молекулярной люминесценции и наблюдается в весьма ограниченных диапазонах температур, вязкостей и концентраций растворов. По сравнению с флуоресценцией и фосфоресценцией интенсивность замедленной флуоресценции невелика и достигает максимальных значений при комнатной и более высоких температурах, заметно ослабевая с понижением температуры.

По *механизму элементарных процессов* различают резонансную, спонтанную, вынужденную и рекомбинационную люминесценцию.

При *резонансной* люминесценции квант излучения, испускаемый частицей, равен поглощенному кванту (рисунок 7.6а). Резонансная люминесценция характерна преимущественно для атомов, а также для простейших молекул, находящихся в газообразном состоянии при низких давлениях. При этом выделяют особый вид резонансной люминесценции – *атомную* флуоресценцию (свечение атомов в газовой фазе, возбуждаемое световыми квантами). Спектры атомной флуоресценции содержат гораздо меньше линий, чем спектры испускания тех же атомов в газоразрядных источниках возбуждения (лампы с полым катодом, высокочастотные безэлектродные лампы). Как правило, число линий в спектрах атомной флуоресценции не превышает десятка.



Условные обозначения:

1 – основной уровень; 2, 3 – возбужденные уровни;
4 – метастабильный уровень; ↑ – поглощение; ↓ – люминесценция;
↯ – безызлучательный переход

Рисунок 7.6 – Схематическое представление энергетических уровней

**и электронных переходов при резонансной (а), спонтанной (б)
и вынужденной (в) люминесценции**

Возбужденная частица при взаимодействии с окружающими частицами может передать последним часть энергии в виде тепла и перейти на уровень 2 (рисунок 7.6б). Люминесценция, возникающая при переходе частицы с возбужденного уровня 2 на основной уровень, называется *спонтанной*. Уровень испускания 2 лежит ниже уровня 3, и поэтому излучаемый квант оказывается меньше поглощенного. Спонтанная люминесценция характерна для паров и растворов сложных молекул.

При резонансной и спонтанной люминесценции вероятность возвращения частиц из возбужденного состояния в основное определяется внутренними свойствами частиц и не зависит от температуры.

В ряде случаев возбужденная частица, прежде чем перейти на излучательный уровень 2, оказывается на промежуточном метастабильном уровне 4, непосредственный переход с которого на основной уровень является запрещенным (рисунок 7.6в). Для перехода на излучательный уровень 2 частице необходимо сообщить дополнительную энергию в виде тепла или света. Люминесценция, отвечающая такому механизму, называется *вынужденной*, и очевидно, что длительность свечения частиц в этом случае будет существенно зависеть от температуры. Вынужденная люминесценция характерна для сложных органических молекул, находящихся при низкой температуре или помещенных в вязкие или стеклообразные среды (желатин, полимерные пленки, сахарные леденцы).

Поскольку спонтанная и вынужденная люминесценция наиболее характерна для молекул, эти виды люминесценций часто объединяют одним понятием – *молекулярной люминесценции*, или *свечения дискретных центров*.

Люминесценцию, возникающую в результате передачи энергии возбуждения от одних частиц (доноров или сенсibilизаторов энергии) к другим (акцепторам энергии), называют *сенсibilизированной*. Передача энергии возможна в тех случаях, когда энергия возбуждения частицы-акцептора равна или несколько меньше энергии возбуждения частицы-донора.

Если заключительным актом передачи энергии является рекомбинация (например, радикалов, электронов и ионов или электронов и дырок), то люминесценция, возникающая в результате этого процесса, называется *рекомбинационной*. Рекомбинационная люминесценция наблюдается у различных газов при рекомбинации радикалов или

ионов с образованием возбужденных молекул. Однако наиболее часто рекомбинационное свечение наблюдается у кристаллофосфоров.

Важнейшими *характеристиками фотолюминесценции* частиц вещества являются их спектры поглощения, возбуждения и люминесценции.

Спектры поглощения частиц обусловлены электронными переходами из основного состояния в возбужденное, а спектры их люминесценции – электронными переходами из возбужденного состояния в основное. Спектры поглощения представляют в виде зависимости величины поглощения от частоты или длины волны. Величина поглощения может быть выражена процентом пропускания (T , %), оптической плотностью (A) или коэффициентом молярного поглощения (χ).

Спектры возбуждения характеризуют активное поглощение люминесцирующих частиц. Их представляют в виде зависимости интенсивности люминесценции от частоты или длины волны возбуждающего света.

Эффективность преобразования энергии возбуждения в энергию люминесценции характеризуют *выходом люминесценции*.

Интенсивность флуоресценции и фосфоресценции молекул после прекращения возбуждения снижается со временем по экспоненциальному закону.

Важной характеристикой люминесценции является ее длительность, называемая также средним временем жизни или средней длительностью возбужденного состояния.

При поглощении части возбуждающего излучения посторонними веществами уменьшается количество фотонов, поглощенных самим люминофором, что вызывает снижение интенсивности люминесценции последнего.

Уменьшение выхода люминесценции носит название *тушения люминесценции*. Тушение может происходить в результате повышения температуры (температурное тушение), концентрации люминофора (концентрационное тушение), при добавлении различных посторонних веществ (тушение посторонними веществами).

Тушение флуоресценции обусловлено столкновением возбужденных атомов с окружающими их невозбужденными частицами (атомами, молекулами). В результате столкновения энергия возбуждения переходит в кинетическую энергию сталкивающихся частиц или в энергию возбуждения партнера. Эффективность тушения зависит от частоты столкновений, испытываемых возбужденным атомом, и вероятности тушения при столкновениях.

Температурное тушение. Повышение температуры вызывает умень-

шение выходов флуоресценции и фосфоресценции. В частности, в области комнатных температур выход флуоресценции обычно уменьшается на несколько процентов с повышением температуры на 1 °С. Это связано с тем, что безызлучательная дезактивация электронно-возбужденных состояний осуществляется преимущественно при соударениях излучающих молекул, а частота таких соударений в растворах прямо пропорциональна температуре. Одновременно с уменьшением выхода люминесценции происходит уменьшение длительности свечения.

Концентрационное тушение. Эффект концентрационного тушения наблюдается при больших концентрациях люминофора. Уменьшение выхода люминесценции с увеличением концентрации люминофора вызвано, с одной стороны, ассоциацией молекул люминофора с образованием нелюминесцирующих агрегатов различного состава (*теория молекулярной ассоциации*), с другой, – передачей энергии от возбужденных молекул к невозбужденным (*теория миграции энергии*).

Тушение посторонними веществами. Выход люминесценции может уменьшаться в присутствии посторонних веществ, называемых *тушителями*. К наиболее активным тушителям люминесценции относятся тяжелые анионы и катионы (Γ^- , Br^- , Cs^+ , Cu^{2+} и др.), парамагнитные ионы и молекулы (Mn^{2+} , O_2 и др.), молекулы растворителя. Взаимодействие тушителя с люминофором по своей природе может носить либо химический (статическое тушение), либо физический характер (динамическое тушение).

Виды люминесцентного анализа и его применение. Выделяют несколько видов люминесцентного анализа.

Атомно-флуоресцентный анализ – метод элементного анализа по спектрам атомной флуоресценции. Анализируемый образец атомизируют, образовавшийся атомный пар для возбуждения флуоресценции облучают квантами лучистой энергии, поглощаемыми атомами определяемого элемента. Испускаемую возбужденными атомами флуоресценцию (как правило, резонансную) регистрируют.

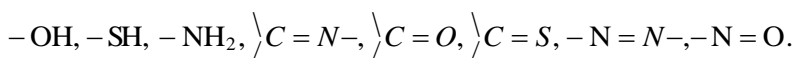
При атомизации жидких образцов (растворов) можно использовать любой способ атомизации: пламя, аргонную высокочастотную индуктивно-связанную плазму или электротермическую атомизацию. Атомизацию твердых образцов осуществляют электротермическим способом. Режим работы атомизаторов выбирают с таким расчетом, чтобы степень атомизации образца и выход флуоресценции были максимальными. Для предотвращения тушения флуоресценции в пламя добавляют некоторое количество аргона, а электротермический атомизатор обычно помещают в атмосферу аргона.

Метод атомной флуоресценции позволяет определять до 65 элементов. Пределы обнаружения достигают в растворах 1 пг/мл, в твердых порошкообразных образцах – 10^{-6} – $10^{-8}\%$. Линейный характер спектров атомной флуоресценции обеспечивает атомно-флуоресцентному анализу высокую селективность.

Флуориметрия – метод люминесцентного анализа, основанный на измерении спектров флуоресценции. Пределы обнаружения веществ флуориметрическим методом составляют 10^{-9} – $10^{-4}\%$.

Вещества-люминофоры определяют флуориметрическим методом по их собственной флуоресценции. Если определяемые вещества не являются люминофорами, то для их флуориметрического определения используют люминесцентные реакции. Последние должны сопровождаться возникновением или ослаблением флуоресценции. Люминесцентная реакция должна протекать быстро, количественно, быть воспроизводимой и по возможности избирательной.

При флуориметрическом определении ионов металлов чаще всего используют реакции комплексообразования с органическими реагентами. В идеальном случае применяемые для анализа реагенты не должны флуоресцировать, а образующиеся комплексы, напротив, должны обладать интенсивной флуоресценцией. Молекулы таких реагентов обычно имеют нежесткую структуру и содержат функциональные группировки типа:



При флуориметрическом определении органических веществ обычно прибегают к реакциям синтеза органолюминофоров. Для определения анионов часто используют косвенный флуориметрический метод, основанный на тушении люминесценции. На чувствительность флуориметрических определений существенное влияние оказывает присутствие посторонних веществ. Правильный выбор длины волны возбуждающего света позволяет значительно снизить эффект внутреннего фильтра и тем самым увеличить чувствительность флуориметрических определений.

Метод флуориметрии применяется для определения урана, свинца, олова, витаминов, антибиотиков и других веществ в водных растворах по их собственной флуоресценции.

При анализе смесей люминофоров обычно проводят процедуру их разделения, используют экстракцию, хроматографию и способ матричной изоляции с внедрением анализируемого образца в твердую матрицу, которая по возможности минимально взаимодействовала бы с

анализируемым образцом. Чаще всего в качестве матриц используют парафиновые углеводороды и азот.

Удовлетворительные результаты анализа смесей люминофоров удается получить, используя *метод синхронной флуориметрии*, при котором удается добиться хорошего разрешения сигналов отдельных компонентов. Метод синхронной флуориметрии позволяет получить хорошие результаты лишь в тех случаях, когда полосы в спектрах имеют отчетливо выраженную колебательную структуру.

Фосфориметрия – метод люминесцентного анализа, основанный на измерении спектров фосфоресценции. Пределы обнаружения веществ фосфориметрическим методом при фотовозбуждении достигают 10^{-7} – $10^{-4}\%$.

Для получения спектров фосфоресценции применяют органические растворители, кристаллизующиеся при низких температурах, химически инертные. Они не должны поглощать возбуждающий свет и свет фосфоресценции, должны быть хорошими растворителями для проб, устойчивыми к воздействию мощных световых потоков.

В некоторых случаях метод фосфориметрии оказывается более чувствительным, чем метод флуориметрии. Применяя более мощные световые потоки возбуждения и специальные приборы, позволяющие регистрировать фосфоресценцию в отсутствии рассеянного возбуждающего излучения и флуоресценции, удастся значительно усилить сигнал фосфоресценции и таким образом повысить чувствительность определений.

Метод фосфориметрии используется для определения полиароматических углеводородов, витаминов, антибиотиков и других органических веществ.

При анализе смесей люминофоров используют метод фосфориметрии с временным разрешением. Этот метод применим при условии, что средние времена жизни их возбужденных триплетных состояний довольно сильно различаются между собой.

Анализ по спектрам люминесценции кристаллофосфоров. Среди неорганических люминофоров наибольшую ценность для анализа представляют кристаллофосфоры. По характеру свечения кристаллофосфора можно судить о наличии элемента-активатора. Между интенсивностью люминесценции и содержанием активатора наблюдается линейная зависимость, что используют для определения микроколичеств многих элементов. В качестве основы кристаллофосфоров используют неорганические соединения – галогениды, оксиды, сульфиды, вольфраматы, молибдаты, силикаты, сульфаты, фосфаты элементов I–IV групп периодической системы.

Для измерения спектров люминесценции кристаллофосфоров используют *спектрофлуориметры* и *спектрофосфориметры*. Спектрофлуориметры применяют для регистрации спектров кратковременного свечения, а спектрофосфориметры – регистрации спектров длительного свечения.

Люминесценцию кристаллофосфоров используют в аналитической практике как высокочувствительный и селективный метод определения лантаноидов, урана и некоторых переходных металлов. С помощью этого метода пределы обнаружения достигают 10^{-8} – $10^{-6}\%$. Относительная погрешность определения обычно составляет от 2 до 20%.

Хемилюминесцентный анализ основан на свечении, возникающем за счет энергии, выделяющейся в результате окисления ряда органических веществ, таких как люминол, лопин, люцигенин и др. Возбужденная частица, образующаяся в ходе реакции, может испустить квант света сама (прямая хемилюминесценция) или передать энергию постороннему люминофору, который перейдет в возбужденное состояние и затем испустит квант света (*косвенная*, или *сенсibilизированная*, хемилюминесценция).

Хемилюминесценцию можно рассматривать как фосфоресценцию. Она существенно зависит от концентрации посторонних веществ, которые либо могут выступать катализаторами или ингибиторами окисления, либо могут быть тушителями хемилюминесценции. Это свойство используется для их количественного определения. Хемилюминесцентный метод можно отнести к каталитическому люминесцентному методу анализа.

В последнее время в практике хемилюминесцентного анализа все чаще стали применять методы, основанные на явлении электрохемилюминесценции и термохемилюминесценции.

Электрохемилюминесценцию рассматривают как хемилюминесценцию, инициированную электрическим током. Она возникает в результате реакции между продуктами электролиза или реакции одного из продуктов электролиза с компонентами раствора в электролитической ячейке.

Термохемилюминесценцию можно рассматривать как хемилюминесценцию, возникающую вследствие химических реакций, активируемых теплом, например, реакций термоокисления.

Спектры хемилюминесценции малоинтенсивны и состоят из широких бесструктурных полос. В ряде случаев их удастся зарегистрировать с помощью коммерческих спектрофлуориметров. Для регистрации слабоинтенсивных спектров хемилюминесценции часто приме-

няют специальные ячейки. Метод хемилюминесценции используется для определения неорганических и органических веществ с пределом обнаружения до $10^{-8}\%$.

Люминесцентный анализ пищевых продуктов. Спектральные люминесцентные методы анализа пищевых продуктов обладают явными преимуществами по сравнению с визуальными люминесцентными и флуориметрическими методами. Они являются объективными, что выгодно отличает их от органолептических методов анализа, визуальных люминесцентных и других инструментальных методов анализа пищевых продуктов. Существенная особенность методов состоит в том, что анализ пищевых продуктов проводится без разрушения на основе люминесценции ряда компонентов (ароматических аминокислот, витаминов, полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) и др.).

Отсутствие контакта с анализируемым объектом, практическая безинерционность светового луча, как возбуждающего света, так и света люминесценции, относительная простота измерительного устройства, возможность автоматизации измерений, высокая чувствительность, точность и специфичность – весь это комплекс характеристик спектральных люминесцентных методов анализа создает возможность использования их в самых разнообразных направлениях, связанных с экспресс-контролем качества пищевых продуктов.

Так, определение спектрально-люминесцентных характеристик продуктов помола зерна позволяет осуществить контроль за степенью отсева отрубей.

Спектрально-люминесцентный анализ растительных масел дает возможность проводить идентификацию в них ПНЖК, токоферолов, β -каротина, а также позволяет оценить окисленность этих биологически активных компонентов масла.

Люминесцентные измерения коровьего молока при температуре жидкого азота позволяют получить информацию о биологической ценности молока и об изменении биологически активных веществ молока, причиной которых может служить, в частности, заболевание животного.

С помощью спектрально-люминесцентных методов можно определить содержание биологически активных веществ в сухих молочных продуктах детского и лечебного питания. Люминесцентные измерения можно также проводить при проведении исследований по созданию новых адаптированных продуктов детского питания, максимально приближенных к составу женского молока.

Анализ сочного растительного сырья позволяет установить содер-

жание в нем аскорбиновой кислоты и комплекса флавоноидных соединений, наличие которых определяет биологическую ценность и качество готовой продукции, вырабатываемой из него.

Определив спектрально-люминесцентные характеристики соединений, образующихся при окислении и деградации ПНЖК, токоферов и β -каротина, можно проводить оценку зерновых, молочных, мясных продуктов и битой птицы, а также готовой продукции масложировой промышленности при переработке, хранении и транспортировании.

Методами спектрально-люминесцентного анализа можно также определить продукты, продуцируемые микроскопическими грибами и являющиеся в большинстве токсичными, а также встречающиеся в некоторых пищевых продуктах пестициды и антибиотики.

Люминесцентные спектральные приборы. Приборы для измерения молекулярной флуоресценции можно разделить на *флуориметры (флуорометры)* и *спектрофлуориметры*. У *флуориметров* селекция монохроматических лучистых потоков осуществляется с помощью простейших анализаторов излучения – светофильтров. Использование светофильтров обеспечивает высокий уровень возбуждающе-

го излучения и эффективную регистрацию флуоресценции. При флуориметрических измерениях существенное значение имеет выбор светофильтров. Первичный светофильтр должен пропускать поглощаемое образцом излучение и не пропускать излучение флуоресценции. Вторичный светофильтр должен пропускать излучение флуоресценции, но возбуждающее излучение должно им полностью поглощаться. Подбирая такую пару светофильтров, следует добиваться их хорошей скрещенности: сложенные вместе, они вообще не должны пропускать электромагнитное излучение. Источниками возбуждения у флуориметров являются ртутные лампы низкого давления.

В *спектрофлуориметрах* селекция монохроматических лучистых потоков осуществляется монохроматорами, а источником возбуждающего излучения служит ксеноновая дуговая лампа высокого давления, испускающая сплошной спектр в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной области. Спектрофлуориметры позволяют регистрировать как спектры флуоресценции, так и спектры ее возбуждения. Существуют модели спектрофлуориметров, у которых первичным анализатором излучения является светофильтр. Такие приборы могут регистрировать лишь спектры флуоресценции.

Спектрофлуориметры часто комплектуются фосфороскопами. Полученный в результате объединения спектрофлуориметра и фосфоро-

скопа прибор называют *спектрофосфориметром*. Принцип действия фосфороскопов заключается в кратковременном возбуждении люминесценции и регистрации ее через некоторый промежуток времени. Задержка между возбуждением и регистрацией свечения позволяет выделить фосфоресценцию из общего спектра люминесценции и рассеянного возбуждающего излучения.

Наиболее распространенной является модель фосфороскопа с вращающимся стаканом, который имеет одну или несколько прорезей. Благодаря этому прибору удастся зарегистрировать спектры фосфоресценции веществ с длительностью свечения 1–100 мс (рисунок 7.7).

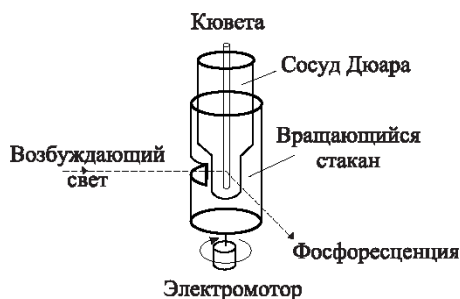


Рисунок 7.7 – Модель фосфороскопа с вращающимся стаканом

Фосфоресценцию веществ, адсорбированных на фильтровальной бумаге, измеряют с помощью устройства с вращающимся зеркалом (рисунок 7.8). Световой поток, выходящий из первичного монохроматора, отражается поверхностью зеркала на фильтровальную бумагу (рисунок 7.8а). При повороте зеркала на некоторый угол фосфоресценция образца фиксируется вторичным монохроматором (рисунок 7.8б).

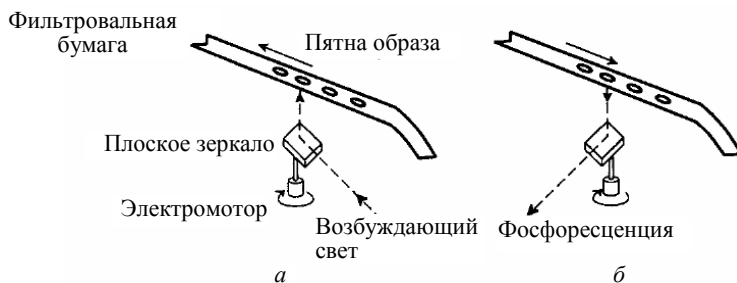


Рисунок 7.8 – Схема флуориметрии с временным разрешением для образцов, адсорбированных на фильтровальной бумаге: *а* – возбуждение флуоресценции; *б* – измерение флуоресценции

В настоящее время для регистрации спектров флуоресценции созданы установки на основе импульсных источников возбуждения. Они позволяют регистрировать флуоресценцию веществ с длительностью свечения до 1 мкс.

В приборах, предназначенных для измерения атомной флуоресценции, первичный анализатор излучения отсутствует, а вторичным анализатором излучения служит либо светофильтр, либо простой и дешевый монохроматор. Функцию кюветы в атомно-флуоресцентных приборах выполняет атомизатор, обеспечивающий перевод анализируемого образца в состояние атомного пара. В качестве атомизатора применяют пламя, аргонную высокочастотную индуктивно-связанную плазму, электротермические атомизаторы (нагреваемые электрическим током графитовые трубчатые печи, тигли). Для возбуждения спектров возбуждения атомов чаще всего используют высокоинтенсивные лампы с полым катодом и высокочастотные безэлектродные лампы. В последнее время для возбуждения спектров атомной флуоресценции применяют лазеры с плавной перестройкой частоты (лазеры на красителях).

В люминесцентных спектральных приборах детекторами излучения, испускаемого оптически возбужденными атомами и молекулами, чаще всего служат фотоумножители, реже – фотоэлементы и фотодиоды.

Тема 8. РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

8.1. Рентгеновская спектроскопия

Рентгеновское излучение, открытое в 1895 г. немецким физиком, Нобелевским лауреатом (1901 г.) В. Рентгеном, занимает спектральную область между гамма- и УФ-излучением в пределах длин волн 10^{-3} – 10^2 нм. Излучение с $\lambda < 0,2$ нм условно называют жестким, а с $\lambda > 0,2$ нм – мягким. В совокупность рентгеновских методов исследования входят рентгеновские микроскопия, спектроскопия и рентгеновский структурный и фазовый анализы.

Рентгеновская спектроскопия (рентгеновский спектральный анализ) изучает рентгеновские спектры испускания (эмиссионная спектроскопия) и поглощения (абсорбционная спектроскопия).

Рентгеновские спектры – это следствие переходов электронов внутренних оболочек атомов. Для получения рентгеновских спектров образец бомбардируют электронами в *рентгеновской трубке* (электровакуумный прибор для получения рентгеновских лучей) либо возбуждают флуоресценцию исследуемого вещества, облучая его рентгеновским излучением. Поток первичного рентгеновского излучения направляют на образец, а отразившееся от него вторичное рентгеновское излучение попадает на кристалл-анализатор. На его атомной структуре осуществляется дифракция рентгеновских лучей – разложение вторичного излучения в спектр по длине волн. Отраженный поток направляется на регистрацию (рентгеновская фотопленка, ионизационная камера, счетчик и др.).

Рентгеновские *спектры поглощения* несут информацию о переходе электронов с внутренней оболочки атома на возбужденные оболочки. Спектр имеет резкую границу (порог поглощения) в области низких частот излучения. Часть спектра до нее соответствует переходам электронов в связанные состояния. За порогом поглощения взаимодействие электронов, удаленных из атома, с соседними атомами приводит к появлению на спектре минимумов и максимумов поглощения. Расстояния между ними коррелируют с межатомными расстояниями в веществе образца.

Рентгеновские *спектры испускания* (эмиссионные спектры) отражают структуру валентных оболочек атома. Особенно ценную информацию получают при анализе зависимости интенсивности линий на эмиссионных спектрах монокристалла от угла поворота образца. В этом случае интенсивность линий пропорциональна заселенности уровней, с которых совершается переход электронов.

По признакам механизма возбуждения первичного излучения, падающего на образец, различают *три метода* рентгеновской спектроскопии: рентгеноспектральный микроанализ, рентгеновский флуорес-

центный и рентгенорадиометрический анализы.

Рентгеноспектральный микроанализ основан на возбуждении электронным зондом (пучком сфокусированных электронов) характеристического рентгеновского излучения в образце. Электронный зонд (диаметр ~ 1 мкм) формируют с помощью рентгеновских микроанализаторов, созданных на базе электронных микроскопов (просвечивающих или растровых). В приборе поддерживается высокий вакуум. По спектру характеристического рентгеновского излучения, возбужденного зондом на микроучастке образца, идентифицируют атомные номера химических элементов, а по интенсивности линий – их концентрацию на микроучастке. Абсолютный и относительный пределы обнаружения элементов в образце составляют 10^{-12} – 10^{-6} г и 10^{-1} – $10^{-3}\%$, соответственно.

Рентгеновский флуоресцентный анализ (РФА) базируется на использовании вторичного рентгеновского излучения, чтобы исключить радиационное повреждение образца и повысить воспроизводимость результатов. Прибор состоит из рентгеновской трубки, кристалла-анализатора, разлагающего вторичное излучение в спектр, и детектора – счетчика ионизирующего излучения. *Качественный РФА* основан на анализе зависимости частоты характеристического рентгеновского излучения, испускаемого химическим элементом, от атомного номера элемента.

РФА предназначен для изучения химических связей, распределения валентных электронов, определения заряда ионов. Его применяют при анализе материалов в металлургии, геологии, при переработке керамики и т. д.

Рентгенорадиометрический анализ (РРА) предусматривает измерение рентгеновского излучения, которое возникает при взаимодействии излучения радиоизотопного источника и электронов, находящихся на внутренних оболочках атомов анализируемого вещества. При флуоресцентном варианте метода измеряют поток квантов рентгеновской флуоресценции, энергия которых характеризует химический элемент, а интенсивность – его содержание. Абсорбционный вариант предусматривает регистрацию ослабления образцом двух рентгеновских потоков с близкими энергиями. Отношение интенсивностей потоков, прошедших через образец, характеризует содержание определяемого элемента.

Метод РРА позволяет проводить элементный анализ смесей и поверхностных слоев твердых тел. Предел обнаружения составляет 10^{-4} – $10^{-10}\%$, длительность определения – в пределах 10 мин.

Рентгеноэлектронная спектроскопия, или электронная спектро-

скопия для химического анализа, позволяет изучать электронное строение химических соединений, состав и структуру поверхностного слоя твердых тел с помощью фотоэффекта, вызванного рентгеновским излучением. Анализ кинетической энергии вылетающих из образца электронов дает информацию об элементном составе образца, распределении химических элементов на его поверхности, природе химических связей и других взаимодействиях атомов в образце.

В электронных спектрометрах на образец обычно воздействуют излучением рентгеновской трубки. Электроны, выбитые рентгеновским квантом, попадают в электронный энергоанализатор, который разделяет их по энергиям. Монохроматические пучки электронов направляют в детектор, измеряющий интенсивность пучков. В результате получают *рентгеноэлектронный спектр* – распределение рентгеновских фотоэлектронов по кинетическим энергиям. Максимумы на нем (спектральные линии) отвечают определенным атомам.

Рентгеноэлектронная спектроскопия – один из основных методов определения состава поверхностных слоев тел; его широко используют при изучении адсорбции, катализа, коррозии. Это один из основных методов определения толщины и сплошности монокристаллических тонких пленок.

8.2. Рентгеновский структурный анализ

Рентгеновский структурный анализ – совокупность методов изучения атомной структуры вещества, главным образом, кристаллов, с помощью дифракции рентгеновских лучей. В его основе лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами исследуемого вещества, в результате чего возникает дифракция. Ее параметры зависят от длины волны используемого излучения и атомного строения объекта. По дифракционной картине устанавливают распределение электронной плотности вещества, а по ней – вид атомов и их расположение в кристаллической решетке. Для исследования атомной структуры применяют излучения с длиной волны $\sim 0,1$ нм, т. е. порядка размеров атома.

С 1950 г. в при обработке рентгеновских дифрактограмм стали применять ЭВМ.

Для рентгеновского структурного анализа используют рентгеновские камеры, дифрактометры и гониометры.

Рентгеновская камера – прибор для исследования и контроля атом-

ной структуры веществ, в котором используется излучение рентгеновской трубки и создаются условия дифракции рентгеновских лучей на образце, а дифракционная картина регистрируется на фотопленке.

Рентгеновский дифрактометр – прибор для рентгеновского структурного анализа, который укомплектован фотоэлектрическими приемниками излучения. С его помощью измеряют интенсивность и направление дифракционных рентгеновских пучков.

Рентгеновский гониометр – прибор для рентгеновского структурного анализа, регистрирующий одновременно направление дифракционных лучей и положение образца.

Рассеянное рентгеновское излучение фиксируют на фотопленке или измеряют с помощью *детекторов ядерных излучений*, которые основаны на явлениях, возникающих при прохождении заряженных частиц через вещество. Для регистрации образующихся частиц применяют ионизационные камеры, счетчики, полупроводниковые детекторы, а для визуального наблюдения и фотографирования следов (треков) частиц – трековые детекторы (ядерные фотоэмульсии, пузырьковые и искровые камеры и др.). Дифракционную картину можно создать несколькими способами. Их выбор определяется физическим состоянием и свойствами образца, а также объемом информации, которую нужно получить о нем.

Метод Лауэ – простейший метод получения рентгенограмм от монокристаллов (образец закреплен неподвижно, рентгеновское излучение имеет непрерывный спектр). Рентгенограмма, содержащая дифракционное изображение монокристалла, названа *лауэграммой*. Расположение на ней дифракционных пятен зависит от симметрии кристалла и его ориентации относительно первичного пучка. По проявлению *астеризма* – размытия в определенных направлениях дифракционных пятен на лауэграммах – выявляют напряжения в образце и некоторые дефекты кристалла.

Методы качания и вращения образца используют для определения параметров элементарной ячейки в кристалле. Дифракционную картину, создаваемую монохроматическим излучением, регистрируют на рентгеновской пленке, находящейся в цилиндрической кассете, ось которой совпадает с осью колебания образца. Дифракционные пятна на развернутой пленке располагаются на семействе параллельных линий. Зная расстояние между ними, диаметр кассеты и длину волны излучения, вычисляют параметры кристаллической ячейки.

Рентгенгонометрические методы предназначены для измерения параметров дифракционных отражений от кристалла при всех возможных его ориентациях. Интенсивность отражений определяют фотографически, измеряя микрофотометром степень черноты каждого

пятна на рентгенограмме, а также непосредственно с помощью счетчиков рентгеновских квантов.

Серию рентгенограмм получают в рентгеновских гониометрах.

Метод Дебая – Шеррера исследования поликристаллов состоит в регистрации рассеянного излучения на фотопленке (*дебаеграмма*) в цилиндрической рентгеновской камере. Дебаеграмма поликристалла представляет собой несколько концентрических колец и позволяет идентифицировать химические соединения, определять фазовый состав образцов и другие их параметры.

Метод малоуглового рассеяния позволяет обнаружить в конденсированных телах пространственные неоднородности, размеры которых (от 0,5 до 10^3 нм) превышают межатомные расстояния. Метод малоуглового рассеяния применяют для изучения нанокмползитов.

Рентгеновская топография, которую иногда относят к методам рентгеновского структурного анализа, позволяет исследовать дефекты в строении почти совершенных кристаллов путем изучения дифракции на них рентгеновских лучей. Осуществляя дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах «на просвет» и «на отражение» в специальных рентгеновских камерах, регистрируют дифракционные изображения кристалла – *топограмму*. Расшифровывая ее, получают информацию об атомной структуре кристаллов и их дефектах.

Для решения многих задач физики, химии и других областей науки эффективно совместное использование методов рентгеноструктурного анализа и резонансных методов (ЭПР, ЯМР и др.).

8.3. Рентгеновский фазовый анализ

Рентгеновский фазовый анализ – метод качественного и количественного определения фазового состава поликристаллических материалов, основанный на изучении дифракции рентгеновских лучей.

Качественный рентгеновский фазовый анализ направлен на определение расстояния между параллельными кристаллографическими плоскостями. По его величине идентифицируют химическую природу исследуемой кристаллической фазы, сравнивая полученное значение с известными значениями этого расстояния для индивидуальных фаз. Фазу считают установленной при наличии на дифрактограмме трех ее самых интенсивных пиков и примерного соответствия отношения их интенсивностей справочным данным.

Количественный рентгеновский фазовый анализ смеси двух фаз основан на зависимости отношения интенсивностей дифракционных пиков этих фаз от отношения их концентраций. Погрешность количественного определения фазы этим методом составляет примерно 2%.

Тема 9. ХРОМАТОГРАФИЯ И РОДСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ

9.1. Понятие, особенности и классификация хроматографии

Хроматография – процесс, основанный на многократном повторении актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента.

Разделение сложных смесей хроматографическим способом основано на различной сорбируемости компонентов смеси. В процессе хроматографирования так называемая подвижная фаза (*элюент*), содержащая анализируемую пробу, перемещается через неподвижную фазу. Обычно неподвижная фаза представляет собой вещество с развитой поверхностью, а подвижная – поток газа или жидкости, фильтрующийся через слой сорбента. При этом происходит многократное повторение актов сорбции – десорбции, что является характерной особенностью хроматографического процесса и обуславливает эффективность хроматографического разделения.

Качественный хроматографический анализ, т. е. идентификация вещества по его *хроматограмме*, может быть выполнен сравнением хроматографических характеристик, чаще всего *удерживаемого объема* (т. е. объема подвижной фазы, пропущенной через колонку от начала ввода смеси до появления данного компонента на выходе из колонки), найденных при определенных условиях для компонентов анализируемой смеси и для эталона.

Количественный хроматографический анализ проводят обычно на хроматографе. Метод основан на измерении различных параметров хроматографического пика, зависящих от концентрации хроматографируемых веществ: высоты, ширины, площади и удерживаемого объема или произведения удерживаемого объема на высоту пика.

В количественной газовой хроматографии применяют методы абсолютной градуировки и внутренней нормализации, или нормировки. Используется также метод внутреннего стандарта.

Хроматография впервые была введена в аналитическую практику русским ботаником М. С. Цветом, который сформулировал *закон адсорбционного замещения*, заключающийся в следующем:

Вещества, растворенные в определенной жидкости, образуют определенный адсорбционный ряд A, B, C, \dots , выражающий относительное адсорбционное сродство его членов к адсорбенту. Каждый из членов адсорбционного ряда, обладая большим адсорбционным

сродством, чем последующий, вытесняет его из соединения и в свою очередь вытесняется предыдущим.

Таким образом, основным условием для осуществления хроматографического процесса – процесса разделения веществ на колонке – М. С. Цвет считал различие в адсорбируемости.

В современной хроматографии для разделения веществ кроме молекулярной адсорбции используют и другие физико-химические явления. Имеется несколько классификаций метода, основанных на различных принципах.

В зависимости от выбранного типа подвижной и неподвижной фаз хроматография бывает:

- ***Газовая*** (газоадсорбционная и газожидкостная) – подвижная фаза-газ (аргон, азот, водород, гелий, воздух).
- ***Жидкостная*** – подвижная фаза-жидкость. Жидкостная хроматография подразделяется на жидкостно-жидкостную, жидкостно-адсорбционную и жидкостно-гелевую.

Первое слово в этой классификации характеризует агрегатное состояние подвижной фазы.

В зависимости от механизма распределения веществ между подвижной и неподвижной фазами различают следующие виды хроматографии:

- ***Адсорбционная***. Основана на различной способности отдельных веществ адсорбироваться на тех или иных адсорбентах.

- ***Распределительная***. Основана на различной растворимости отдельных компонентов смеси в двух несмешивающихся жидкостях. Разделение обусловлено различием в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газовая хроматография) и различием в растворимости разделяемых веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах.

- ***Ионообменная***. Основана на различной способности разделяемых веществ к ионному обмену с тем или иным ионитом.

- ***Осадочная***. Основана на образовании труднорастворимых осадков в определенном порядке, обусловленном их растворимостью.

- ***Аффинная***. Основана на биоспецифическом взаимодействии компонентов с аффинным лигандом.

- ***Эксклюзивная***. Основана на различии проницаемости молекул разделяемых веществ в неподвижную фазу. Компоненты элюируются в порядке уменьшения их молекулярной массы.

- ***Молекулярная***. Обусловлена природой сил взаимодействия между неподвижной фазой и компонентами разделяемой смеси, т. е. межмолекулярными силами типа сил Ван-дер-Ваальса.

- *Хемосорбционная*. Включает кроме осадочной хроматографии комплексообразовательную (лигандообменную) и окислительно-восстановительную. Причиной сорбции являются соответствующие химические реакции.

- *Адсорбционно-комплексообразовательная*. Основана на образовании координационных соединений различной прочности в фазе или на поверхности адсорбента.

- *Проникающая*. Основана на различии в размерах или формах молекул разделяемых веществ, например, при применении молекулярных сит (цеолитов).

Следует учитывать, что очень часто процесс разделения включает несколько механизмов распределения.

По применяемой технике хроматографию следует делить следующим образом:

- *Колоночная*. Разделение веществ проводится в специальных колонках.

- *Плоскостная* (бумажная – разделение веществ проводится на специальной бумаге; тонкослойная – разделение веществ проводится в тонком слое сорбента).

В колоночной и тонкослойной хроматографии можно использовать любой из приведенных выше механизмов разделения, в бумажной хроматографии чаще всего применяют распределительный и ионообменный механизмы.

- *Капиллярная*.

- *Хроматография в полях* (электрических, магнитных и др.).

По способу относительного перемещения фаз различают:

- *Фронтальный метод*. Этот простейший по методике вариант хроматографии состоит в том, что через колонку с адсорбентом непрерывно пропускают анализируемую смесь, например, смесь компонентов А и В в растворителе. В растворе, вытекающем из колонки, определяют концентрацию каждого компонента и строят график в координатах «концентрация вещества – объем раствора, прошедшего через колонку». Эту зависимость обычно и называют *хроматограммой*, или *выходной кривой*.

Метод применяется, например, для очистки раствора от примесей, если они сорбируются существенно лучше, чем основной компонент, или для выделения из смеси наиболее слабо сорбирующегося вещества.

- *Проявительный (элюентный) метод*. При работе по этому методу в колонку вводят порцию анализируемой смеси, содержащей компоненты А и В в растворителе, и колонку непрерывно промывают газом-носителем или растворителем. При этом компоненты анализируе-

мой смеси разделяются на *зоны*: хорошо сорбирующееся вещество В занимает верхнюю часть колонки, а менее сорбирующийся компонент А будет занимать нижнюю часть.

В газе или растворе, вытекающем из колонки, сначала появляется компонент А, далее – чистый растворитель, а затем компонент В. Чем больше концентрация компонента, тем выше пик и больше его площадь, что составляет основу количественного хроматографического анализа. Проявительный метод дает возможность разделять сложные смеси, он наиболее часто применяется в практике. Недостатком метода является уменьшение концентрации выходящих растворов за счет разбавления растворителем или газом-носителем.

- *Вытеснительный метод*. При использовании этого метода анализируемую смесь компонентов А и В в растворителе вводят в колонку и промывают раствором вещества D (вытеснитель), которое сорбируется лучше, чем любой из компонентов анализируемой смеси.

Концентрация раствора при хроматографировании не уменьшается в отличие от проявительного метода. Существенным недостатком вытеснительного метода является возможное наложение зоны одного вещества на зону другого, поскольку зоны компонентов в этом методе не разделены зоной растворителя.

В хроматографии чаще всего используют методику *проявительного (элюентного) анализа*. В этом случае наблюдаемый пик в координатах «концентрация – объем» называют *хроматографическим пиком* и характеризуют высотой, шириной и площадью.

Высота пика – это расстояние от максимума пика до его основания, измеренное параллельно оси отклика детектора. *Ширина пика у основания* – отрезок основания пика, отсекаемый двумя касательными, проведенными в точках перегибов восходящей и нисходящей ветвей хроматографического пика. *Ширина пика на полувысоте* – отсекаемый пиком отрезок линии, проведенной параллельно основанию пика на середине его высоты. *Площадь пика* – это площадь части хроматограммы, заключенной между пиком и его основанием.

Важным параметром пика является *коэффициент асимметрии*, который применяется для сравнения различных твердых носителей, адсорбентов и всей газовой системы хроматографа в целом. В идеальных условиях пик по форме близок к кривой Гаусса, т. е. симметричен. На практике пики по разным причинам в основном несимметричны.

Асимметрия пиков ухудшает разделение и затрудняет количественную обработку. Они появляются при разделении на неоднородных сорбентах, когда концентрации анализируемых соединений соответству-

ют нелинейным участкам изотермы сорбции. Кроме того, это может быть вызвано в некоторых случаях кинетикой сорбции (замедленный процесс десорбции), наличием непродуваемых полостей. Асимметрию пиков оценивают относительно полуширин пиков на половине высоты (рисунок 9.1) отношением отрезка $БВ$ к $АБ$ либо на $1/10$ высоты пика от основания отношением отрезков $ДЕ$ к $ГД$. Результат будет точнее, если пользоваться отношением площадей половин пика (отношением заштрихованной части пика к незаштрихованной части).

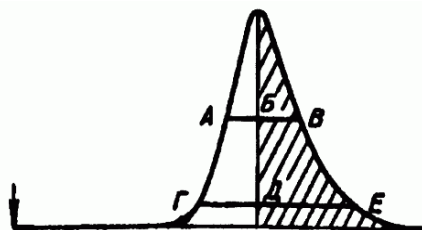


Рисунок 9.1 – Оценка асимметричности пиков

В зависимости от цели проведения хроматографического процесса выделяют следующие типы хроматографии:

- **Аналитическая.** Предназначена для определения качественного и количественного состава исследуемой смеси.
- **Неаналитическая.** Применяется для исследования физико-химических характеристик веществ при использовании хроматографической аппаратуры и на основании параметров хроматографических зон.
- **Препаративная.** Применяется для выделения небольших количеств чистых компонентов (или смесей) в лабораторных условиях.
- **Промышленная.** Используется для получения чистых веществ в больших количествах.

Надежным способом исследования липидов, аминокислот, нуклеотидов, сахаров, витаминов, алкалоидов и других соединений является *тонкослойная хроматография*. Этот метод является наиболее простым, универсальным, высокочувствительным и быстро выполняется. Он позволяет наглядно и четко разделить ничтожно малое количество разделяемых веществ (от 0,1 до 0,005 мкг) и надежно их идентифицировать, что очень важно для анализа пищевых продуктов по показателям безопасности (содержание пестицидов, нитрозаминов, афлатоксинов).

9.2. Газовая хроматография

С помощью *газовой хроматографии (ГХ)* можно разделить смеси на отдельные компоненты и определить их количественное содержание.

Схема современного газового хроматографа изображена на рисунке 9.2.

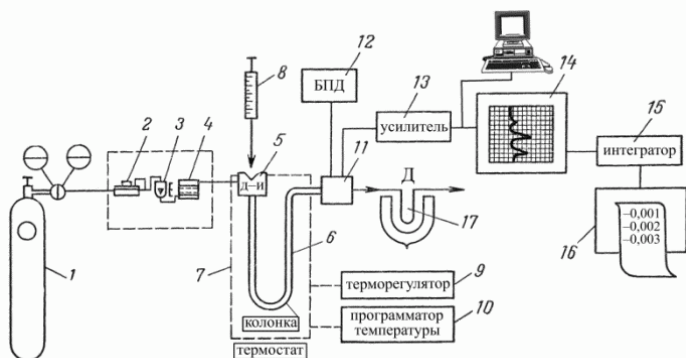


Рисунок 9.2 – Функциональная схема газового хроматографа

Для создания перепада давления через колонку хроматограф подсоединяют к источнику со сжатым газом (баллонная или лабораторная линия со сжатым газом – 1). Через колонку поток газа-носителя должен проходить с постоянной и определенной скоростью, поэтому на входе в колонку на линии газа-носителя устанавливают регулятор и стабилизатор расхода газа-носителя (2), а также измеритель расхода газа (3). Если газ-носитель загрязнен нежелательными примесями, то в этом случае устанавливается еще фильтр (4). В современных хроматографах используется блок подготовки газов с электронным заданием и управлением расходов газов.

Перед входом в колонку устанавливается устройство для ввода анализируемой пробы в колонку – дозатор-испаритель (5). Обычно анализируемую пробу вводят микрошприцем (8). Анализируемая проба, введенная в дозатор, захватывается потоком газа-носителя (если анализируемая проба жидкость, то она предварительно переходит в дозаторе-испарителе в парообразное состояние) и направляется в хроматографическую колонку (6). За счет различной сорбируемости компоненты смеси будут с разной скоростью продвигаться по колонке. Вещества, которые сорбируются слабо, будут продвигаться по колонке с большей скоростью и выходить первыми. Сильносорбируе-

мые вещества будут продвигаться по колонке медленнее. Если выбран достаточно селективный сорбент и подобраны оптимальные условия, то на выходе колонки компоненты смеси будут полностью разделены. Детектор (11) регистрирует присутствие разделенных компонентов в газе-носителе. Эти сигналы в случае необходимости усиливаются (усилитель – 13) и регистрируются на шкале вторичного самопишущего прибора (14) или дисплея ПЭВМ в виде выходных кривых (или пиков).

Для обеспечения стабильного режима работы детектора используется блок питания детектора (12). Как известно, сорбируемость веществ зависит от температуры. Для исключения влияния колебания температуры на результаты разделения колонку помещают в специальную камеру-термостат, температура которой устанавливается и поддерживается терморегулятором (9). В случае необходимости температура колонки в процессе разделения может изменяться по определенной программе с помощью блока программирования температуры (10). Высота или площадь пика пропорциональна количеству или концентрации компонента в смеси. Площадь пика может быть измерена с помощью электронного интегратора (15) или ПЭВМ. Значения площадей пиков могут быть отпечатаны на бумажном носителе.

Колонки в газовой хроматографии подразделяются на *насадочные* колонки (НК) (препаративные, аналитические, микронасадочные) и *капиллярные* колонки (КК) (узкие капиллярные, капиллярные широкого диаметра, поликапиллярные) (рисунок 9.3).

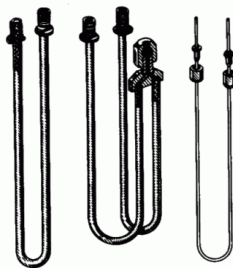


Рисунок 9.3 – Типы колонок

По форме НК бывают прямые, U-образные, W-образные и спиральные с разным радиусом кривизны. Колонки изготавливаются из металла (нержавеющая сталь, никель, медь), стекла, тефлона и других материалов. Чаще всего в аналитической практике применяются колонки из нержавеющей стали (для особо агрессивных смесей – из никеля). Для разделения неустойчивых соединений, каталитически раз-

лагающихся при контакте с металлической поверхностью, используют стеклянные и тефлоновые колонки (в частности, стеклянные колонки широко применяются при анализе пестицидов).

В *концентрационных детекторах* сигнал пропорционален концентрации соединения в подвижной фазе (элюенте). Здесь имеет место многократная регистрация молекул анализируемых соединений. В *поточковых*, или *массовых*, *детекторах* сигнал пропорционален количеству пробы компонента, достигаемому ячейки детектора в единицу времени. В этом случае происходит только однократная регистрация.

В *универсальных детекторах* регистрируются все компоненты смеси, выходящие из колонки, за исключением подвижной фазы. *Селективные детекторы* регистрируют определенные группы соединений на выходе из колонки. *Специфические детекторы* регистрируют только один компонент или ограниченное число компонентов с подобными химическими характеристиками.

В последние годы достигнут прогресс в создании небольших настольных *масс-спектрометрических детекторов* для газовых хроматографов. В настоящее время этот высокочувствительный детектор является самым совершенным прибором для идентификации неизвестных веществ (имеется библиотека масс для более 250 тыс. соединений).

В *газоадсорбционной хроматографии (ГАХ)* разделение соединений происходит за счет различной адсорбируемости на поверхности адсорбента. ГАХ – один из основных методов газовой хроматографии наряду с газо-жидкостной хроматографией. Он широко используется для разделения газов и паров легкокипящих соединений, структурных изомеров и высококипящих соединений. Для ГАХ разработаны однородные неорганические, полимерные и углеродные адсорбенты. Возможности ГАХ значительно расширила разработка различных методов геометрического, адсорбционного, ионообменного и химического модифицирования этих сорбентов. Колонки с неорганическими и углеродными адсорбентами не имеют собственного фона в отличие от колонки с сорбентами на основе жидких фаз, что позволяет работать на таких колонках и при более высоких температурах в режиме программирования, используя более чувствительные шкалы.

В *капиллярной газовой хроматографии* в качестве колонки используются капилляры с внутренним диаметром 0,1–0,53 мм и длиной от 5 до 100 м (и более) с нанесенным на внутреннюю поверхность сорбентом. Остальное пространство остается незаполненное, поэтому капиллярные колонки называют открытые. Наилучшими газами-носителями для КК считаются гелий и водород. Очень важна

чистота газа-носителя (отсутствие кислорода), так как тонкая пленка жидкой фазы при повышенных температурах может сильно окисляться.

Емкость КК мала по сравнению с насадочными. Дозируемые пробы должны быть не более 10^{-6} – 10^{-9} г, чтобы не перегружать колонки. Для ввода таких небольших проб в капиллярных колонках используются специальные методы ввода проб. Разработан специальный метод концентрирования на начальном охлажденном участке КК: метод криофокусировки с последующим быстрым нагревом – «тепловым ударом». Весьма популярными стали адсорбционные КК типа PLOT.

В аналитической практике широко используют метод *газожидкостной хроматографии (ГЖХ)*. Это связано с чрезвычайным разнообразием жидких неподвижных фаз, что облегчает выбор селективной для данного анализа фазы.

Для обеспечения селективности колонки важно правильно выбрать неподвижную жидкую фазу. Эта фаза должна быть хорошим растворителем для компонентов смеси (если растворимость мала, компоненты выходят из колонки очень быстро), нелетучей (чтобы не испарялась при рабочей температуре колонки), химически инертной, должна обладать небольшой вязкостью (иначе замедляется процесс диффузии) и при нанесении на носитель образовывать равномерную пленку, прочно с ним связанную. Разделительная способность неподвижной фазы для компонентов данной пробы должна быть максимальной.

Метод ГЖХ – один из самых современных методов многокомпонентного анализа. Его отличительными чертами являются экспрессность, высокая точность, чувствительность, возможность автоматизации. Метод позволяет решить многие аналитические проблемы. Количественный ГЖХ-анализ можно рассматривать как самостоятельный аналитический метод, более эффективный при разделении веществ, относящихся к одному и тому же классу.

Газовая хроматография при невысоких давлениях с использованием слабо адсорбирующихся (практически не адсорбирующихся) газов-носителей применяется для разделения и анализа достаточно летучих веществ (с давлением пара не менее 0,13 Па). Однако многие вещества, хроматографический анализ которых имеет важное практическое значение, во-первых, недостаточно летучи и, во-вторых, очень сильно адсорбируются даже при высоких температурах колонки или претерпевают термодеструкцию (полимеры, аминокислоты, лекарственные вещества, белки и др.). С целью увеличения летучести некоторых из таких соединений и понижения коэффициентов их рас-

пределения, не прибегая к сильному повышению температуры колонки, можно вместо практически не адсорбирующегося газа-носителя в качестве подвижной фазы использовать довольно сильно адсорбирующиеся вещества с большой концентрацией. Эти вещества применяют в сверхкритическом состоянии, когда достаточно высокая их концентрация достигается за счет высокого давления.

Хроматография с подвижной фазой в сверхкритическом состоянии (СФХ) занимает промежуточное положение между газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографией по возможностям разделения высококипящих соединений. В свою очередь, сверхкритическое состояние вещества занимает промежуточное положение по характеристикам между газом и жидкостью. При использовании в качестве флюидов наиболее доступных растворителей сверхкритическое состояние может достигаться при давлении от 4 до 20 МПа и при температурах не выше 300 °С.

В СФХ применяют ультрафиолетовый, пламенно-ионизационный, флуоресцентный, пламенно-фотометрический, термоионный и другие детекторы.

Флюидо-адсорбционную хроматографию используют для разделения органических кислот, витаминов, микотоксинов, гербицидов, лекарственных средств, пищевых продуктов (растительные и животные масла, компоненты сыров, кофе и др.).

Качественный анализ в газовой хроматографии. Аналитические задачи в газовой хроматографии можно разделить на два типа:

1. Анализ смесей, качественный состав которых заранее известен (это в основном технологические задачи в химической промышленности и других областях).

2. Анализ смесей, качественный состав которых не известен (такие задачи встречаются в сфере контроля загрязнений окружающей среды, в биохимии, медицине, санитарной химии и других областях). В этом случае перед проведением количественного анализа необходимо провести идентификацию неизвестных компонентов смеси.

Методы идентификации основываются на применении параметров удерживания, использовании химических реакций до хроматографических колонок, использовании качественных химических реакций на выходе из колонки, использовании специальных детектирующих систем, сборе разделенных компонентов в чистом виде и применении других физико-химических методов, селективном удалении (поглощении) некоторых разделенных компонентов смеси. Для качественного анализа применяются корреляционные зависимости параметров

удерживания от числа атомов углерода в молекуле, температур кипения, электронной поляризуемости исследованных соединений. Не потеряли актуальности селективные химические реакции на отдельные функциональные группы.

Основные методы количественного анализа в газовой хроматографии. Хроматографический метод – относительный метод анализа. Измеряемая концентрация на выходе сильно отличается от концентрации в анализируемой пробе. При вводе пробы в колонку она сразу же разбавляется в детекторе газом-носителем, при прохождении пробы через колонку происходит дополнительное размывание, в результате на выходе концентрация компонентов становится иной.

Для проведения количественного анализа необходима градуировка – установление связи между первоначальными концентрациями в пробе и сигналами, полученными на выходе из колонки.

Метод абсолютной градуировки заключается в построении графика зависимости площади или высоты пика от содержания соединения в пробе. При выполнении количественного анализа по методу абсолютной градуировки предъявляются высокие требования к точности и воспроизводимости дозирования пробы газовым краном-дозатором или специальными дозаторами жидкости.

При использовании *метода внутреннего стандарта* к известному количеству анализируемого образца добавляется известное количество не содержащегося в нем эталонного соединения – внутреннего стандарта. Преимущество этого метода заключается в том, что случайные изменения температуры колонки и расхода газа-носителя должны одинаково влиять на площади (или высоты) пиков как анализируемого соединения, так и стандартного вещества, и, следовательно, их отношения будут изменяться слабо. В этом случае нет необходимости точно дозировать анализируемую пробу.

При использовании *метода внутренней нормализации* процентное отношение анализируемого соединения в пробе определяется отношением его площади к сумме площадей всех компонентов на хроматограмме. Здесь необходимо измерять количественные параметры всех пиков и приводить их с помощью поправочных коэффициентов к единой шкале чувствительности детектирования.

9.3. Жидкостная хроматография

Жидкостно-жидкостная хроматография по сути близка к газожидкостной. На твердый носитель так же наносится пленка жидкой

фазы и через колонку, наполненную сорбентом, пропускают жидкий раствор. Этот вид хроматографии называют жидкостно-жидкостной распределительной хроматографией. Жидкость, нанесенную на носитель, называют *неподвижной жидкой фазой*, а растворитель, передвигающийся через носитель, – *подвижной жидкой фазой*. Жидкостно-жидкостная хроматография проводится в колонке (колоночный вариант) или на бумаге (бумажная хроматография).

Разделение смеси веществ в жидкостно-жидкостной хроматографии основывается на различии коэффициентов распределения вещества между несмешивающимися растворителями.

Широкое применение в жидкостно-жидкостной хроматографии получили тройные системы, состоящие из двух несмешивающихся растворителей и третьего, растворимого в обеих фазах. Такие системы позволяют получать набор несмешивающихся фаз различной селективности. Хотя в качестве подвижной и неподвижной фаз выбирают растворители, не смешивающиеся между собой, все же во многих системах наблюдается некоторая взаимная растворимость. Чтобы предотвратить процессы взаимного растворения жидкостей в ходе хроматографирования, подвижную фазу предварительно насыщают неподвижной.

Для сохранения неизменного состава фаз применяют также *метод химического закрепления неподвижной фазы на сорбенте*. При этом используют взаимодействие растворителя с группами ОН на поверхности носителя. Адсорбенты с закрепленной на их поверхности жидкой фазой выпускаются промышленностью.

В жидкостной хроматографии чаще всего применяются колонки небольшой длины – от 3 до 25 см. Внутренний диаметр колонок колеблется от 1 до 4,6 мм. Эффективность колонки связана с вязкостью, коэффициентом диффузии и другими физическими свойствами жидкостей. Носитель неподвижной фазы должен обладать достаточно развитой поверхностью, быть химически инертным, прочно удерживать на своей поверхности жидкую фазу и не растворяться в применяемых растворителях. В качестве носителей используют вещества различной химической природы: гидрофильные носители (силикагель, целлюлоза и др.), гидрофобные носители (фторопласт, тефлон и другие полимеры).

Кроме обычных носителей, используемых для заполнения колонок, в распределительной хроматографии применяют специфический носитель (хроматографическую бумагу), а методика называется *распределительная хроматография* на бумаге, или *распределительная бумажная хроматография*.

Хроматографическая бумага должна быть химически чистой, нейтральной, инертной по отношению к компонентам раствора и подвижному растворителю и однородной по плотности. Имеют значение также такие свойства, как структура молекул целлюлозы в бумаге, сорбируемость, ориентация волокна и другие, влияющие на скорость движения растворителя характеристики процесса.

При выборе в качестве неподвижной фазы бумаги необходимо учитывать, что некоторые органические вещества превращают гидрофильную бумагу в гидрофобную. Для этого ее можно пропитать растворами различных гидрофобных веществ: парафина, растительного масла и др.

В выбранных растворителях компоненты пробы должны иметь разную растворимость, иначе разделения вообще не произойдет. В растворителе, являющемся подвижной фазой, растворимость каждого компонента должна быть меньшей, чем в растворителе неподвижной фазы, но все же составлять вполне заметное значение. Это ограничение связано с тем, что если растворимость вещества будет очень велика, вещество будет двигаться вместе с фронтом растворителя, а если растворимость будет мала, вещество останется на начальной линии.

Для разделения водорастворимых веществ в качестве подвижной фазы обычно выбирают органический растворитель, а в качестве неподвижной – воду. Растворители подвижной и неподвижной фаз не должны смешиваться, состав растворителя в процессе хроматографирования не должен изменяться, растворители должны легко удаляться с бумаги, быть доступными и нетоксичными для человека. Индивидуальные растворители в распределительной хроматографии используют относительно редко. Чаще для этой цели применяют смеси веществ, например, бутилового или амилового спирта с метиловым или этиловым, насыщенные водные растворы фенола, крезола, смеси бутилового спирта с уксусной кислотой, аммиаком т. д.

Качественный состав пробы при использовании метода бумажной распределительной хроматографии может быть установлен по специфической окраске отдельных пятен на хроматограмме либо по числовому значению коэффициента распределения каждого компонента.

Количественные определения в распределительной хроматографии выполняются по хроматографическим характеристикам (площадь пятна на хроматограмме и интенсивность его окраски) либо по методу вымывания. В последнем случае хроматограмму разрезают на отдельные части по числу пятен, каждое пятно обрабатывают соответствующим экстрагентом и определяют количество экстрагированного вещества любым подходящим методом (фотометрическим, полярно-

графическим и т. д.).

Жидкостная хроматография высокого разрешения, или **высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)**, является компьютеризированным методом, позволяющим определить активные вещества и их соотношение с точностью до миллионных долей.

Большое влияние на удерживание и селективность разделения в ВЭЖХ оказывает природа элюента. Для каждой разделяемой смеси помимо адсорбента надо выбрать определенный по природе и составу элюент, чтобы достигнуть оптимальной степени разделения: полного разделения за возможно короткое время.

Для выбранного сорбента (по геометрии зерен, пор и химии поверхности) от природы и состава элюента зависят все основные величины, определяющие степень разделения: селективность системы, адсорбент, элюент, факторы емкости анализируемых веществ, эффективность колонки. Природа элюента влияет на работу детектирующих систем.

Элюент для ВЭЖХ должен обеспечить достаточно высокую селективность за приемлемое время; быть маловязким, чтобы обеспечить небольшое сопротивление потоку и высокую эффективность; растворять анализируемые вещества; быть дешевым, доступным и безопасным в работе.

Элюент не должен химически реагировать ни с анализируемыми веществами, ни с адсорбентом, содержать сильносорбирующихся примесей, в частности, воду и другие полярные вещества при разделении на полярных адсорбентах, регистрироваться детектором.

В качестве элюентов применяют *n*-алканы (пентан, гексан, гептан) как в чистом виде, так и с добавками различных полярных веществ (метанол, этанол, изопропанол, простые и сложные эфиры, хлороформ и другие полярные вещества). Также используют водоспиртовые смеси, в некоторых случаях применяют и неводные смеси на основе ацетонитрила и тетрагидрофурана. В качестве элюентов в ВЭЖХ с ИК-спектрофотометром с Фурье-преобразованием применяют детерированные соединения (CD_3CN , D_2O).

В ВЭЖХ применяют адсорбенты разной геометрической структуры (с разной удельной поверхностью, разным диаметром пор, объемом пор и разным распределением пор по эффективным диаметрам). Для жидкостной адсорбционной хроматографии важна общая поверхность адсорбента. Однако как в газовой хроматографии, так и в жидкостной селективность при одной и той же удельной поверхности может зависеть от размеров пор адсорбента.

Для ВЭЖХ разработан и выпускается достаточно широкий assor-

тимент адсорбентов, более 50 фирм производят около 200 наименований. В качестве адсорбентов чаще всего используются силикагели – 75%, полимеры (полиметакрилаты, полистиролдивинилбензолы, полиэтиленгликоли, целлюлозы и др.) – 20%, пористые углеродные адсорбенты на основе графитированной сажи, оксид циркония, гидроапатиты – 4%, оксид алюминия – 1%, а также ионообменники, бентониты, адсорбенты со слоем жидких кристаллов и др.

Полимерные сорбенты применяются для разделения и определения сахаров в пище и напитках. Для аналитических и препаративных разделений пептидов и белков применяются такие гидрофильные полимерные материалы, как полидекстрины. В эксклюзионной хроматографии используют пористые полимеры с широкими порами. Эксклюзионная хроматография с органическими элюентами называется гель-проникающей хроматографией и применяется для разделения полимеров. Эксклюзионная хроматография с водными элюентами (гель-фильтрационная хроматография) используется для разделения биомолекул.

Современный жидкостный хроматограф включает в себя следующие системы и устройства: систему подготовки и подачи элюента, в которую входит резервуар для элюента и насос, систему ввода пробы, хроматографические колонки, термостаты колонок и детекторов, детекторы и сборники фракций. Кроме того, к нему может быть присоединен интегратор или ЭВМ.

В ВЭЖХ применяются десятки типов детектирующих систем как универсальных, так и селективных, которые должны обладать низким пределом детектирования, определяемым отношением уровня шума к чувствительности, широким линейным диапазоном, стабильностью показаний, малой инерционностью (постоянной во времени).

В аналитической практике наибольшее распространение имеют фотометрический, спектрофотометрический, флуоресцентный, рефрактометрический, электрохимический, масс-спектрометрический детекторы. Выбор модели хроматографа определяется аналитической задачей. Выпускаются следующие жидкостные хроматографы: простые, универсальные, автоматизированные, препаративные, специальные для молекулярно-ситовой хроматографии, для ионной хроматографии, микроколоночные и капиллярные, хроматографы на чипах.

Разновидностью жидкостной хроматографии, основанной на обмене ионов раствора на ионы твердой фазы, является *ионообменная хроматография* с кондуктометрическим детектированием. Метод широко используется для решения биохимических проблем в научных исследованиях. В практических целях ионообменную хроматографию

применяют для анализа аминокислот. В настоящее время с этой целью используются автоматический аминокислотный анализатор, который позволяет проводить анализ смеси аминокислот белковых гидролизатов.

Метод тонкослойной (планарной) хроматографии (ТСХ), получивший в настоящее время широкое распространение, был разработан Н. А. Измаиловым и М. С. Шрайбер в 1938 г.

Метод ТСХ – простой, дешевый, оперативный метод хроматографии для анализа всех классов соединений. В методе ТСХ неподвижная твердая фаза тонким слоем наносится на пластинку. В 2–3 см от края пластинки на стартовую линию наносят пробу анализируемой жидкости и край пластинки погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза жидкостной адсорбционной хроматографии. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их разделению. Диффузия в тонком слое происходит в продольном и поперечном направлениях, поэтому процесс следует рассматривать как двумерный.

Для разделения используются стеклянные, металлические, пористые керамические и пластмассовые пластины размером 100×100 мм и другие пластины с однородным слоем адсорбента толщиной 50–300 мкм. Фракция зерен адсорбента может быть в пределах 3–15 мкм. Применяют стеклянные пластинки, на поверхности которых спекают слои адсорбента (такие пластины можно использовать повторно), а также пластины на основе стекловолокна (Instant thin-layer chromatography).

Основными адсорбентами для пластин в ТСХ являются силикагель, оксид алюминия, микрокристаллическая целлюлоза, триацетат целлюлозы для разделения комплексов металлов, а также неорганические ионообменники, хитозан. Для *препаративной хроматографии* используют пластины с изменяющейся толщиной адсорбционного слоя. По адсорбционной активности пластины подразделяются на полярные, неполярные и средней полярности. К некоторым пластинам для повышения чувствительности детектирования добавляются флуоресцирующие вещества (флуоресцеин, пирен и др.).

Кроме пластин в ТСХ для разделения используются стержни (150×0,9 мм) из стали, меди или кварца. После разделения смеси и высушивания стержни с постоянной скоростью пропускаются через пламя ионизационно-пламенного детектора. Эти стержни можно использовать многократно (до 100 раз).

Качественный анализ в ТСХ. Наиболее общий подход к качественному анализу основан на значениях *подвижности*. Хроматогра-

фическая подвижность является чувствительной характеристикой вещества, однако она существенно зависит от условий определения. При соблюдении стандартных условий получают воспроизводимые значения подвижности, которые можно использовать в аналитических целях при сравнении с табличными, если они получены в тех же условиях опыта.

Самым надежным является *метод свидетелей*, когда на стартовую линию рядом с пробой наносятся индивидуальные вещества, соответствующие предполагаемым компонентам смеси. На практике стандартное вещество (свидетель) в том же растворителе наносится на стартовую линию вместе с анализируемой пробой и хроматографируется в тех же условиях.

Количественный анализ в ТСХ. Количественные определения в ТСХ могут быть сделаны непосредственно на пластинке либо после удаления вещества с пластинки. При непосредственном определении на пластинке измеряют тем или иным методом площадь пятна (например, с помощью миллиметровой кальки) и по заранее построенному градуировочному графику находят количество вещества.

Наиболее точным считается метод, в котором вещество после разделения удаляется с пластинки и анализируется спектрофотометрическим или иным методом. Удаление вещества с пластинки обычно производят механическим путем, хотя иногда применяют вымывание подходящим растворителем.

К *основным преимуществам* ТСХ относятся: одновременное разделение нескольких проб (до 20 и более), возможность двумерного разделения, возможность наблюдать весь процесс разделения, высокая производительность; полный анализ (на старте можно проверить остатки пробы), быстрота разделения; низкая стоимость, небольшое количество элюента, возможность широкого выбора цветных реакций, возможность применения селективных и специфических детекторов.

Недостатками ТСХ является то, что пластины в ТСХ – открытые системы, поэтому некоторые неустойчивые соединения (чувствительные к кислороду, влаге и т. п.) могут разлагаться; в простейших вариантах ТСХ затруднен количественный анализ, и в этих случаях можно говорить о полуколичественном методе; по эффективности разделения метод ТСХ значительно уступает высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Исторически в ТСХ количественное измерение проводили посредством визуальных наблюдений. В последние годы созданы совершен-

ные, но дорогие детектирующие системы: денситометрия, масс-спектрометрия для ТСХ, радиосканирование изотопов, ТСХ-ИКС, лазерное сканирование для флуоресцентных измерений. Сканирование пятен с помощью УФ-сканеров позволяет детектировать на уровне нанограмм. Флуоресцентные сканеры позволяют достичь предела детектирования в наиболее благоприятных случаях пикограммового уровня.

Метод ТСХ используют центры Госсанэпиднадзора, центры стандартизации и метрологии, экологические центры, аналитические лаборатории по контролю качества пищевых продуктов, лаборатории станций защиты растений, ветеринарные лаборатории, лаборатории агрохимслужбы и т. д.

При *анализе пищевых продуктов* с помощью вышеперечисленных методов могут быть решены следующие задачи:

- определение химической природы веществ, обуславливающих характерный аромат свежих продуктов;
- контроль за состоянием продуктов в процессе обработки и хранения;
- объективная оценка показателей, характеризующих качество исходного сырья и готовых изделий из него;
- установление и устранение причин, вызывающих нежелательные изменения продуктов в процессе их изготовления;
- установление факта фальсификации продукта и др.

Методами ГХ и ВЭЖХ идентифицируют и определяют летучие вещества, участвующие в формировании вкуса и аромата многих пищевых продуктов или отвечающих за их порчу. Например, определяют летучие жирные кислоты, характерные для качественного мяса, или кислоты, образующиеся при изменении нормального процесса брожения квашеной капусты и обуславливающие посторонние оттенки ее запаха. Методы используются для определения никотина, нитрозамина (в рыбе и копченостях), пищевых добавок (красители, консерванты, антиокислители), загрязнителей окружающей среды (пестициды, афлатоксины, остатки лекарственных препаратов, витамины) и др.

Весьма ценными являются методы ГХ и ВЭЖХ в установлении фактов фальсификации потребительских товаров. Так, желтый краситель в макаронных изделиях может создать впечатление о высокой стоимости продукта. Наличие такого красителя можно подтвердить методом ВЭЖХ. Определение антоцианов и гликозидов, отвечающих за цвет вина, позволяет выявить натуральность вина. Подделки коньяка также можно распознать с помощью ГХ.

Методом ВЭЖХ идентифицируют и определяют небелковый азот, например, мочевины, которую добавляют при фальсификации белковых продуктов с целью увеличения азотистых веществ. Обнаружение аминокислоты оксипролина, присутствующей, главным образом, в белках соединительной ткани, т. е. в дешевом сырье, позволяет выявить факт замены полноценного белка мяса. Жиры, определяемые по триглицеридному составу методом ГХ, могут дать информацию о количестве жира и добавках постороннего жира. По определению жирнокислотного состава можно сделать вывод о замене какао-масла гидрожиром в шоколаде и т. п.

В настоящее время некоторые виды хроматографии используют не как самостоятельные методы анализа, а как методы предварительного исследования или как методы подготовки пробы к последующему определению другими методами, в том числе хроматографическими.

Так, при определении аминокислот в гидролизате белков мяса или крови методом биологической химии проводят предварительную очистку гидролизата на колонках с ионитами. Аналогично поступают при определении летучих оснований и свободных жирных кислот в мясе и рыбе.

Методом ТСХ устанавливают наличие в исследуемом образце хлорорганических пестицидов, количественное определение которых затем проводят методом ГЖХ.

9.4. Ионная хроматография

Ионная хроматография (ИХ) – аналитический вариант классической ионообменной хроматографии. Ее отличает оперативность, большая эффективность и более высокая чувствительность анализа. Это достигается применением ионообменников меньшей емкости и меньшим размером диаметров зерен для увеличения скорости массообмена.

В классической ионообменной хроматографии разделение происходит за счет ионного обмена. Ионная хроматография применяется для разделения как неорганических, так и органических анионов и катионов. Разделение анионов в основном проводят на анионообменниках полимерной основы с четвертичными аммонийными группами. Катионы разделяются на катионообменниках с сульфогруппами.

Ион-эксклюзионная хроматография применяется для разделения слабых неорганических и органических кислот. Сильные кислоты не удерживаются и элюируют неразделенными как несорбируемые ком-

поненты. В комбинации с подходящими методами детектирования этот метод может применяться для разделения и определения аминокислот, спиртов, альдегидов и сахаров.

В *ион-парной хроматографии* разделение происходит за счет адсорбции. В качестве адсорбентов применяются силикагели с химически привитыми алкильными группами. В элюент кроме органических модификаторов добавляются ион-парные реагенты. Ион-парная хроматография применяется для разделения поверхностно-активных анионов и катионов, комплексов переходных металлов. Иногда для разделения ионов также применяется обращенно-фазовая жидкостная хроматография с привитыми аминопропильными фазами.

Анализ неорганических и органических ионов в растворах является сложной аналитической задачей. Если для анализа катионов существуют альтернативные экспрессные и чувствительные методы (атомно-абсорбционная спектрометрия, спектроскопия на основе индуктивно-связанной плазмы), то для анализа анионов они отсутствуют. Такой чувствительный и оперативный метод, как ионная хроматография, позволяет определять все типы анионов. Одно из главных преимуществ ИХ – быстрое одновременное определение многокомпонентных смесей катионов или анионов (до 10 и более) в течение 2–15 мин, а также низкий предел обнаружения (10^{-3} мкг·мл⁻¹) без предварительного концентрирования за счет подавления фонового тока. В последние годы в особочистой воде анионы определяют на уровне $10^{-10}\%$.

Линейность кондуктометрического детектора в ИХ – в пределах 0,01–100 мг·мл⁻¹, что позволяет определять как микро-, так и макрокомпоненты анализируемой смеси. При этом величина анализируемой пробы обычно 10–50 мкл.

При анализе водных проб в большинстве случаев пробоподготовка проста или же ее вообще нет, поэтому можно использовать разные детекторы или их комбинации, создавать полностью автоматический режим анализа. В настоящее время цена одного анализа анионов в питьевой воде методом ИХ самая низкая, недаром этот метод сертифицирован в США, Германии России и Беларуси.

На удерживание ионов в ИХ влияют следующие параметры: температура, скорость потока, pH, ионная сила, природа буферного раствора.

Типы ионообменных колонок. Основой современных ионообменников для ИХ являются силикагели и органические пористые полимеры. Последние в настоящее время доминируют, так как более стабильны в щелочных средах при pH > 8. Силикагели устойчивы в пределах значений pH от 2 до 8. Ионообменники характеризуются ионо-

обменной емкостью – числом ионообменных центров на грамм ионообменника.

Наиболее распространенным и универсальным детектором в ИХ является кондуктометрический. Также в ИХ применяются электрохимический, спектрофотометрический, рефрактометрический, атомно-абсорбционный, флуоресцентный детекторы; системы на основе индуктивносвязанной плазмы, масс-спектрометрические и другие детекторы. Кондуктометрический детектор универсален; все остальные можно отнести к селективным.

Некоторые ионы поглощают в УФ-области, и их можно определять прямым УФ-детектированием и косвенным спектрофотометрическим детектированием. Для снижения предела обнаружения применяют косвенное флуориметрическое детектирование, а также потенциометрические и амперометрические методы детектирования.

Ионную хроматографию применяют для контроля пищевых продуктов и лекарств, анализа биологических жидкостей в медицине, кислотности почв, анализа детергентов в сточных водах, контроля выбросов в промышленности.

В таблице 9.1 перечислены анионы, определяемые в пищевых продуктах.

Таблица 9.1 – Анионы, определяемые в пищевых продуктах методом ИХ

Анион	Объекты анализа
Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}	Фруктовый сок, газированные напитки, листья чая, молоко, вино, овощи, морковный сок, картофельные чипсы, свиное мясо, детское питание, шпинат, пиво, компоты, фрукты, попкорн
NO_2^-	Апельсиновый и фруктовые соки, шпинат, зерно, кофе, компоты, мясо, пищевые экстракты, консервы, пиво

Окончание таблицы 9.1

Анион	Объекты анализа
SO_3^{2-}	Напитки, красное вино, лимонный и фруктовые соки, грибы, овощи, напиток «Кока-Кола», крахмал, пиво, виноград
$\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$	Чай, апельсиновый сок, печень, шпинат
I^-	Молочные продукты, соевые детские продукты, салаты, рыба
Br^-	Попкорн, хлеб, мясо, овощи, томатный сок
ClO_2^-	Овощи
BrO_3^-	Бакалейные продукты, хлеб
IO_3^-	Молоко, попкорн, столовая соль

CrO_4^{2-}	Апельсиновый сок, картофельные чипсы
$\text{SeO}_3^{2-}, \text{SeO}_4^{2-}$	Апельсиновый сок, картофельные чипсы
CN^-	Абрикосы, зерна фруктов, консервы

9.5. Капиллярный электрофорез

Наряду с хроматографическими методами разделения в аналитическую практику, начиная с 1990 г., активно внедряется метод *капиллярного электрофореза* (КЭ).

Капиллярный электрофорез является альтернативой и дополнением к методу высокоэффективной жидкостной хроматографии, в первую очередь, для ионогенных и полярных соединений, воплотив в себе достоинства капиллярной газовой хроматографии, ВЭЖХ и традиционного электрофореза. Метод КЭ основан на разделении сложных смесей компонентов, находящихся в электролите, заполняющем кварцевый капилляр, при приложении к нему разности потенциалов и прямого УФ-детектирования в потоке жидкости. Эффект разделения достигается за счет различия в электрофоретической подвижности ионов в присутствии электроосмотического потока.

Главными достоинствами метода КЭ являются выигрыш в эффективности, малый объем дозы, более простая процедура пробоподготовки, простое и дешевое аппаратное оформление, возможность on-line детектирования и автоматизации, включая процедуру пробоподготовки. Высокая чувствительность лазер-индуцированного флуоресцентного детектирования в сочетании с различными приемами концентрирования пробы, так называемым *стэкингом* (*stacking*), позволяет использовать КЭ для анализа предельно малых количеств вещества (10^{-16} – 10^{-21} М). Стэкинг образца происходит, когда ионы аналитов пересекают границу, которая отделяет зону высокой проводимости раствора образца и низкой – ведущего электролита, – и применителен к заряженным и нейтральным аналитам. Использование стэкинга позволяет приблизить чувствительность метода КЭ к ВЭЖХ.

Дальнейший прогресс микросепарационной техники связан с обращением к микроэлектромеханическим системам. Это, в первую очередь, чип-приборы КЭ (одноканальные чип-сенсоры и многоканальные чип-линейки). Система, реализующая принципы электрофоретического разделения, включает кварцевый капилляр, источник высокого напряжения, устройство ввода пробы, детектор и систему вы-

вода информации (рисунок 9.4).

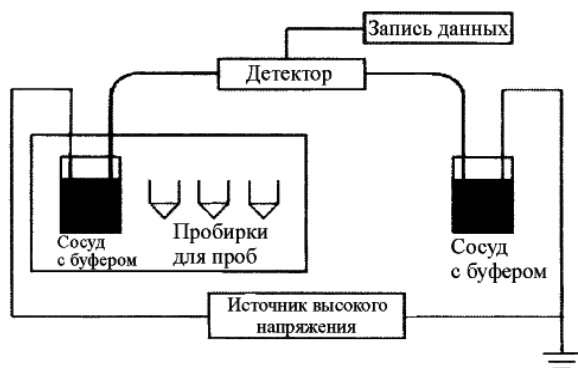


Рисунок 9.4 – Устройство системы капиллярного электрофореза

Дополнительные устройства позволяют автоматизировать подачу образцов, осуществлять отвод тепла от капилляра, управлять прибором, собирать и обрабатывать полученные данные.

На границе раздела кварц-водного раствора электролита возникает *двойной электрический слой*. Распределение катионов между неподвижным и диффузным слоями, а следовательно, и толщина двойного слоя зависит от общей концентрации электролита в растворе: чем она больше, тем большая часть положительного заряда диффузного слоя перемещается в неподвижный слой и тем меньше толщина диффузного слоя. Микрообъем анализируемого раствора (~ 2 нл) вводится в кварцевый капилляр, предварительно заполненный электролитом, обладающим буферными свойствами (ведущий электролит). После подачи высокого напряжения (до 30 кВ) к концам капилляра компоненты смеси начинают двигаться с разной скоростью, зависящей от их заряда и массы, достигая в разное время зоны детектирования.

При наложении продольного электрического поля в капилляре возникает движение носителей электрических зарядов во взаимно противоположных направлениях – *электрофорез*. Избыточная концентрация катионов в диффузной части двойного электрического слоя увлекает за собой всю массу жидкости в капилляре. Возникает течение жидкости в капилляре под действием электрического поля – *электроосмотический поток (ЭОП)*, который осуществляет пассивный перенос раствора внутри капилляра. ЭОП характеризуется плоским профилем потока, который при движении зон компонентов внутри капилляра практически не вызывает их уширения. Этим и

определяется очень высокая эффективность КЭ.

Метод капиллярного электрофореза может быть представлен в нескольких вариантах. Для аналитических целей используются следующие *разновидности КЭ*:

1. Зонный капиллярный электрофорез.
2. Мицеллярная электрокинетическая хроматография.
3. Капиллярный гель-электрофорез.
4. Изoeлектрическая фокусировка.

Наиболее распространенными вариантами капиллярного электрофореза являются зонный и мицеллярный.

Капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ), используемый в основном для разделения биополимеров (белков, полипептидов, нуклеотидов и т. д.), реализуется в капилляре, заполненном гелем (агарозой, целлюлозой, акриламидом и т. д.). На электрофоретическую подвижность биополимеров оказывает влияние характер пористости матрицы геля. Разделение молекул осуществляется по их размерам (так называемый «ситовый эффект»).

Компоненты смеси движутся в среде электролита с разными скоростями, образуя дискретные зоны. Катионные компоненты пробы, перемещаясь к катоду, обгоняют ЭОП и первыми регистрируются на электрофореграмме. Затем детектора достигает зона исходного раствора, в которой перемещаются нейтральные компоненты. Нейтральные соединения мигрируют с одинаковой скоростью, равной скорости ЭОП, и не могут быть разделены. В зависимости от их способности поглощать в УФ-излучении на электрофореграмме регистрируется пик, называемый *системным*. Для его идентификации в пробу часто добавляют специальные вещества – *маркеры* (ацетон, бензиловый спирт, оксид мезитила).

Поведение анионных компонентов пробы зависит от соотношения скоростей миграции электромагнитного потока и анионов. Если скорость электромиграции аниона меньше скорости ЭОП, он может быть зарегистрирован на той же электрофореграмме после системного пика. В противном случае анион выйдет из капилляра в прианодное пространство. Описанный вариант носит название *капиллярного зонного электрофореза*, в режиме которого могут определяться катионы и медленно мигрирующие анионы.

Мицеллярная электрокинетическая хроматография (МЭКХ) объединяет принципы электрофореза и хроматографии. Введенная в 1984 г. японским ученым Терабе МЭКХ получила наиболее широкое распространение среди других вариантов капиллярного электрофореза, в первую очередь, за счет способности разделять как ионогенные,

так и незаряженные компоненты проб. Разделение нейтральных соединений стало возможным благодаря введению в состав ведущего электролита ПАВ – мицеллообразователей.

Компоненты пробы распределяются между фазой раствора и мицеллой, причем константа этого распределения специфична для каждого сорта молекул пробы. На электрофореграмме регистрируются нейтральные компоненты, а также медленно мигрирующие анионы пробы. В МЭКХ применяется новая техника концентрирования заряженных или нейтральных частиц – *сви́пинг* (*sweeping*), суть которой заключается в том, что аналиты концентрируются мицеллой, которая проникает в зону образца. При этом (в отличие от стэкинга) проводимость раствора образца близка проводимости ведущего электролита. Сви́пинг некоторых анионных аналитов дает высокие факторы концентрирования (в 1 000 раз) без какой-либо стадии предварительного концентрирования.

Для *качественного и количественного анализа* в КЭ используются два важнейших параметра: площадь (или высота) пика на электрофореграмме и время миграции. На точность определения площади (высоты) пика особенно влияет вводимый объем образца. Точность улучшается с повышением концентрации образца, особенно когда используется площадь, а не высота.

Важной областью применения капиллярного электрофореза (таблица 9.2) стала фармацевтика. Оценка чистоты лекарственных препаратов и хиральные разделения на 90% выполняются различными вариантами КЭ.

Таблица 9.2 – Использование различных вариантов КЭ для характеристики объектов биофармацевтики

Вид капиллярного электрофореза	Применение
Зонный капиллярный электрофорез	Белки, пептиды, гликопротеины, моноклональные антитела, олигосахариды

Окончание таблицы 9.2

Вид капиллярного электрофореза	Применение
Изоэлектрическая фокусировка	Белки, пептиды, гликопротеины, моноклональные антитела; определение изоэлектрической точки
Капиллярный гель-электрофорез	Олигонуклеотиды, ДНК, полисахариды; определение молекулярных масс белков
Мицеллярная электрокинетическая хроматография	Пептиды, углеводы

Развитие новых возможностей метода привело к расширению круга соединений и областей, доступных для анализа с использованием КЭ: криминалистика (анализ наркотиков), биомедицинские исследования, экологический мониторинг (анализ пестицидов, фунгицидов), анализ продовольственного сырья, пищевых продуктов, напитков (определение кофеина в растворимом кофе, ароматических альдегидов в винах); исследование и определение отдельных комплексных форм *d*-элементов в растворе.

В случае *изотахофореза* проба движется между двумя электролитами с различными подвижностями ионов. Как вариант вытеснительной хроматографии изотахофорез может быть использован на стадии предварительного концентрирования перед разделением методом КЭ.

В последние годы часто применяют *капиллярный аффинный электрофорез* и *электрохроматографию*. В последнем варианте воплощается техника высокоэффективного капиллярного электрофореза и высокоэффективной жидкостной хроматографии: разделение осуществляется в кварцевых капиллярах с внутренним диаметром 50–100 мкм, упакованных ультрасорбентом (диаметр частиц сорбента < 3 мкм). Течение элюента и перенос пробы происходит за счет электроосмотического потока.

Тема 10. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

10.1. Понятие микроскопии

Микроскопия – общее название методов получения сильно увеличенных изображений объектов, не различимых глазом человека.

По признаку физической природы сигнала, с помощью которого осуществляют визуализацию малых объектов, различают *оптическую, электронную, рентгеновскую, ионную и акустическую* микроскопию.

Наименьшее расстояние между двумя точками, начиная с которого их изображение сливаются, называют *пределом разрешения* (линейным или угловым). В таблице 10.1 приведены пределы разрешения приборов, реализующих разные типы микроскопии.

Таблица 10.1 – Пределы разрешения микроскопов

Прибор	Предел разрешения (δ)
--------	--------------------------------

Глаз человека	0,1 мм
Микроскопы:	
акустический	0,5 мкм
оптический	0,2 мкм
рентгеновский	50 нм
электронный	0,15–0,3 нм
ионный	0,2 нм
сканирующий атомно-силовой	0,1 нм
сканирующий туннельный	0,001 нм

В оптическом микроскопе реализовано свойство линзы или системы из двух линз давать увеличенные изображения предметов.

10.2. Световая микроскопия

Световая микроскопия обеспечивает увеличение до 2–3 тыс. раз, цветное и подвижное изображение живого объекта, возможность микрокиносъемки и длительного наблюдения одного и того же объекта, оценку его динамики и химизма.

Современные оптические микроскопы предназначены для рассматривания, изучения и измерения микроструктуры клеток, бактерий, срезов тканей, микрокристаллов, волокон, минералов, микросхем и других объектов, размеры которых (менее 0,1 мм) не позволяют наблюдать их невооруженным глазом.

Основными характеристиками микроскопа являются увеличение, разрешающая способность и светосила. Возможности светового микроскопа ограничены волновой природой света. Физические свойства света: цвет (длина волны), яркость (амплитуда волны), фаза, плотность и направление распространения волны – изменяются в зависимости от свойств объекта. Эти различия и используются в современных микроскопах для создания контраста.

Методы микроскопии выбирают и обеспечивают конструктивно в зависимости от характера и свойств изучаемых объектов.

Метод светлого поля в проходящем свете применяется при изучении прозрачных препаратов с включенными в них абсорбирующими (поглощающими свет) частицами и деталями, например, тонкие окрашенные срезы животных и растительных тканей и т. д.

В отсутствие препарата пучок света из конденсора, проходя через

объектив, дает вблизи фокальной плоскости окуляра равномерно освещенное поле. При наличии в препарате абсорбирующего элемента происходит частичное поглощение и частичное рассеивание падающего на него света, что и обуславливает появление изображения. При наблюдении неабсорбирующих объектов сильно рассеивающие непрозрачные элементы, содержащиеся в объекте, поглощают и частично рассеивают падающий на них свет, что обуславливает возникновение изображения.

Разновидностью метода светового поля в проходящем свете является метод *косого освещения*, который состоит в том, что свет на объект направляют под большим углом к направлению наблюдения. Это помогает выявить «рельефность» объекта за счет образования теней.

Метод светлого поля в отраженном свете используют для наблюдения непрозрачных объектов, например, шлифов металлов. Освещение объекта осуществляют пучком света, отраженным от полупрозрачного зеркала, которое установлено над объективом. Свет проходит через объектив, служащий одновременно конденсором, по-

падает на объект, отражается от него и возвращается, снова проходя через объектив и зеркало, в тубусную линзу. Структура объекта видна из-за различия в отражающей способности его элементов: на светлом фоне выделяются неоднородности, рассеивающие свет.

Метод темного поля в проходящем свете используется в основном для получения изображений прозрачных неабсорбирующих биологических объектов. Изображение в микроскопе формируется при помощи лишь небольшой части лучей, рассеянных микрочастицами находящегося на предметном стекле препарата внутри конуса и прошедших через объектив.

Темнопольная микроскопия основана на эффекте Тиндаля – обнаружении пылинок в воздухе при освещении их узким лучом солнечного света. В поле зрения на темном фоне видны светлые изображения элементов структуры препарата, отличающихся от окружающей среды показателем преломления. При приготовлении препарата следует избегать наличия пузырьков и крупных частиц. Для темнопольной микроскопии применяют более мощные осветители и максимальный накал лампы.

В основе *метода ультрамикроскопии* лежит тот же принцип, что и в темнопольной микроскопии. С помощью этого метода можно обнаружить чрезвычайно мелкие частицы. Их изображения представляют наблюдателю в виде дифракционных пятен, размеры которых зависят не от размеров и формы самих частиц, а от апертуры объектива

и увеличения микроскопа. Так как подобные частицы рассеивают очень мало света, то для их освещения требуются чрезвычайно сильные источники света (например, угольная электрическая дуга). Ультрамикроскопы применяются в основном в коллоидной химии.

Метод темного поля в отраженном свете применим для наблюдения непрозрачных объектов (шлифы металлов). Последние освещают сверху с помощью расположенной вокруг объектива специальной кольцевой оптической системы – *эпиконденсора*.

Метод фазового контраста и его разновидность *метод «аноптимального» контраста* предназначены для получения изображений прозрачных и бесцветных объектов, невидимых при наблюдении, по методу светлого поля (живые неокрашенные животные ткани). При использовании этого метода световая волна, проходящая через элементы препарата, претерпевает разные изменения по фазе (приобретает так называемый фазовый рельеф). Благодаря применению этого способа микроскопии контраст живых неокрашенных микроорганизмов резко увеличивается и они выглядят темными на светлом фоне (позитивный фазовый контраст) или светлыми на темном фоне (негативный фазовый контраст).

Фазово-контрастная микроскопия применяется также для изучения клеток культуры ткани, наблюдения действия различных вирусов на клетки и т. п. В этих случаях часто применяют биологические микроскопы с обратным расположением оптики – *инвертированные микроскопы*. У таких микроскопов объективы расположены снизу, а конденсор – сверху.

Метод наблюдения в поляризованном свете (поляризационная микроскопия) применяется для микроскопического исследования препаратов, включающих оптически анизотропные элементы (многие минералы, зерна в шлифах сплавов, некоторые животные и растительные ткани и др.).

Оптические свойства анизотропных микрообъектов проявляются в зависимости от ориентации этих объектов относительно направления наблюдения и плоскости поляризации света, падающего на них. Наблюдение можно проводить как в проходящем, так и в отраженном свете, пропущенном через поляризатор. При последующем прохождении света через препарат или отражении от него поляризация света меняется, что позволяет судить об основных оптических характеристиках анизотропных микрообъектов (силе двойного лучепреломления, количестве оптических осей и их ориентации, вращении плоскости поляризации, дихроизме).

Метод интерференционного контраста (интерференционная мик-

роскопия) состоит в раздваивании луча, входящего в микроскоп. Один из полученных лучей направляется сквозь наблюдаемую частицу, другой – мимо нее по той же или дополнительной оптической ветви микроскопа. В окулярной части микроскопа оба луча вновь соединяются и интерферируют между собой. Как и фазово-контрастная микроскопия, этот метод дает возможность наблюдать прозрачные и бесцветные объекты и применяется для изучения живых тканей и клеток.

Метод исследования в свете люминесценции (люминесцентная микроскопия, или флуоресцентная микроскопия) состоит в наблюдении под микроскопом зелено-оранжевого свечения микрообъектов, которое возникает при их освещении сине-фиолетовым светом или невидимыми глазом УФ-лучами.

Для изучения свойств органических или неорганических веществ с использованием явления *флуоресценции* с возможностью флуоресцентного исследования только в отраженном или проходящем освещении используют *флуоресцентный наноскоп*. Это специализированная оптическая система для получения увеличенных изображений малых объектов двух- и трехмерного изображения 3D с разрешением 1–10 нм и регистрации цветного изображения при прокраске различными красителями белков, нуклеиновых кислот, липидов. Флуоресцентный наноскоп работает в сочетании эффективности оптического метода микроскопии с элементами компьютеризованного контроля систем микроскопа.

Метод широко применяют в пищевой промышленности, микробиологии, микрохимическом анализе и др.

Метод наблюдения в ультрафиолетовом свете. Частицы многих веществ, прозрачные в видимом свете, сильно поглощают УФ-излучение и легко различимы на УФ-изображениях. Последние регистрируют фотографированием с помощью люминесцирующего экрана или *электронно-оптического преобразователя* – вакуумного фотоэлектронного прибора – для преобразования невидимого глазом изображения объекта в видимое.

Метод наблюдения в инфракрасных лучах позволяет изучать структуру непрозрачных объектов – темных стекол, кристаллов, минералов. Он также требует преобразования невидимого изображения объекта в видимое путем фотографирования или с помощью электронно-оптического преобразователя.

Для визуального наблюдения микроструктуры металлов, сплавов и других непрозрачных объектов в отраженном свете при прямом освещении в светлом и темном полях, а также для исследования объ-

ектов в поляризованном свете методом дифференциально-интерференционного контраста предназначен *металлографический микроскоп*. Шкалы и сетки, входящие в комплект микроскопа, обеспечивают возможность количественной оценки микроструктуры объекта по балльным шкалам.

10.3. Электронная микроскопия

Технические предпосылки для разработки электронного микроскопа создал немецкий физик Х. Буш, исследовавший (1926 г.) фокусирующие свойства осесимметричных полей и разработавший магнитную электронную линзу. В 1928 г. немецкие физики М. Кнолл и Э. Руска приступили к созданию магнитного *просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ)* и через три года получили изображение микрообъекта, сформированное пучками электронов. Первые *растровые электронные микроскопы (РЭМ)* были построены в Германии (1938 г.) М. фон Арденне и в США (1942 г.) В. К. Зворыкиным.

РЭМ работают по принципу *сканирования* – управляемого по определенному закону пространственного перемещения пучка электронов (зонда) по объекту. Изображение последнего воссоздается по точкам в виде *растра* – совокупности однотипных элементов экрана, различным образом отражающих и поглощающих (или рассеивающих) излучение. К середине 1960-х гг. РЭМ достигли высокого технического совершенства и с тех пор широко применяются в науке и технике. В 1980-х гг. были разработаны модификации РЭМ – *туннельный* и *атомно-силовой микроскопы*, сыгравшие решающую роль в развитии нанотехнологии.

Методы электронной микроскопии соответствуют объектам исследования, которыми чаще всего бывают твердые тела.

Электронный микроскоп – прибор, в котором для наблюдения и фотографирования многократно (до 10^6 раз) увеличенного изображения объекта вместо световых лучей используются пучки электронов, ускоренных до больших энергий (30–1 000 кэВ) в условиях глубокого вакуума (давление до 10^{-5} Па).

В ПЭМ электроны с энергиями от 1 кэВ до 5 МэВ проходят сквозь объекты, имеющие вид тонких пленок, фольги, срезов толщиной от 1 нм до 10 мкм, в том числе пленок с нанесенными частицами (порошки, микрокристаллы, аэрозоли).

Структуру поверхностного слоя массивных образцов (толщина

больше 1 мкм) изучают с помощью отражательных и зеркальных РЭМ. Для изучения поверхностей часто применяют **метод реплик**: с поверхности образца снимают копию-отпечаток в виде тонкой пленки углерода, коллодия (раствор пихтовой смолы), которую рассматривают в ПЭМ вместо самого объекта.

Метод декорирования состоит в напылении на поверхность образца тонкого слоя декорирующих частиц (атомы тяжелого металла с большим коэффициентом поверхностной диффузии, молекулы полупроводников или диэлектриков). Они осаждаются преимущественно на участках сосредоточения микрополей. Затем реплику с включениями декорирующих частиц снимают. Ее рассмотрение с помощью электронного микроскопа позволяет зарегистрировать дислокации, скопления точечных дефектов, ступени роста кристаллических граней, доменную структуру.

Самым распространенным типом приборов в электронной микроскопии является *РЭМ с термоэмиссионной пушкой*. Линейное разрешение РЭМ зависит от электронной яркости пушки и составляет 1–5 нм. При помощи нескольких электронных линз на поверхность образца фокусируют узкий электронный зонд. Магнитные отклоняющие катушки обуславливают сканирование зонда по заданной площади на объекте. При взаимодействии зонда и объекта возникает несколько видов излучения. Любое из них, а также потоки электронов, прошедших сквозь объект и поглощенных им, или напряжение, наведенное на объекте, можно регистрировать и с помощью соответствующих детекторов преобразовывать в электрические сигналы. Последние после усиления подают на электронно-лучевую трубку и развертывают ее электронный пучок синхронно с разверткой электронного зонда в РЭМ, получая на экране трубки увеличенное изображение объекта. С помощью РЭМ, оснащенного рентгеновскими спектрометрами, можно проводить локальный количественный химический анализ объекта.

Растровый оже-электронный микроскоп позволяет при сканировании электронного зонда детектировать оже-электроны из поверхностного слоя (0,1–2,0 нм) объекта. Прибор работает при сверхвысоком вакууме (10^{-7} – 10^{-8} Па). Для исследования глубинной структуры объекта он оснащен ионной пушкой, с помощью которой верхние слои объекта удаляют методом ионно-лучевого травления.

Эмиссионный электронный микроскоп создает изображение объекта электронами, которые выбиваются из него при нагревании, бомбардировке первичным пучком электронов, воздействии электромагнитного излучения или сильного электрического поля. Этот микро-

скоп имеет узкое целевое назначение.

Зеркальный электронный микроскоп разработан для визуализации электростатических «потенциальных рельефов» и магнитных микрополей на поверхности объекта. Основным элементом прибора является *электронное зеркало* – электрическая или магнитная система, отражающая пучки электронов с целью изменения направления их движения и получения электронно-оптического изображения объекта «в отраженных лучах».

Наибольшего увеличения и разрешения на сегодняшний день можно добиться с помощью технологии *трансмиссивной*, или *просвечивающей электронной микроскопии (ТЭМ) высокого разрешения*. Она заключается в пропускании сфокусированного электронного пучка сквозь тонкий образец (наноразмерный кристаллит неорганического вещества, углеродные нанотрубки, фуллерены и т. д.). С помощью просвечивающего микроскопа и математического аппарата преобразования сигнала можно видеть отдельные атомы, образующие кристаллическую решетку просвечиваемого твердого тела, и рассчитывать его параметры.

ТЭМ позволяет наблюдать простые и сложные органические молекулы напрямую с помощью микроскопа, не используя более сложные методы ядерного магнитного резонанса и рентгеновской дифракции. Кроме того, взаимодействие этих молекул на поверхности и с поверхностью можно наблюдать в динамике.

Жидкие и влажные биологические объекты, неустойчивые к действию высокого вакуума, изучают с помощью так называемых газовой микрокамеры – приставок к ПЭМ и РЭМ.

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ). Первыми устройствами, с помощью которых появилась возможность наблюдать за нанообъектами и передвигать их, стали сканирующие зондовые микроскопы – атомно-силовой микроскоп и работающий по аналогичному принципу сканирующий туннельный микроскоп.

Сканирующий зондовый микроскоп – это инструмент со множеством возможностей. С его помощью можно строить реальные трехмерные изображения с широким динамическим диапазоном.

Основой *атомно-силового микроскопа (АСМ)* служит зонд, обычно изготовленный из кремния и представляющий собой тонкую пластинку-консоль, называемую *кантилевером* (от англ. *cantilever* – консоль, балка). На конце кантилевера (длина ~ 500 мкм, ширина ~ 50 мкм, толщина ~ 1 мкм) расположен очень острый шип (длина ~ 10 мкм, радиус закругления от 1 до 10 нм), оканчивающийся группой из одно-

го или нескольких атомов. При перемещении микрозонда вдоль поверхности образца острие шипа приподнимается и опускается, очерчивая микрорельеф поверхности, подобно тому, как скользит по грампластинке патефонная игла. На выступающем конце кантилевера расположена зеркальная площадка, на которую падает и от которой отражается луч лазера. Когда шип опускается и поднимается на неровностях поверхности, отраженный луч отклоняется, и это отклонение регистрируется фотодетектором, а сила, с которой шип притягивается к близлежащим атомам, — пьезодатчиком. Данные фотодетектора и пьезодатчика используются в системе обратной связи, которая может обеспечивать, например, постоянную величину силы взаимодействия между микрозондом и поверхностью образца. В результате, можно строить объемный рельеф поверхности образца в режиме реального времени. Разрешающая способность АСМ составляет примерно 0,1–1 нм по горизонтали и 0,01 нм по вертикали.

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) изобрели в 1982 г. немецкий физик Г. Биннинг и швейцарский – Х. Рорер (Нобелевские лауреаты 1986 г.).

СТМ предназначен для изучения поверхности твердых электропроводящих тел путем сканирования острия металлической иглы над поверхностью образца на расстоянии 0,5–1,0 нм. Между иглой и образцом создают разность потенциалов, что обуславливает туннелирование электронов и протекание через зазор туннельного тока. Прибор оснащен системой обратной связи, которая поддерживает ток постоянным путем регулирования величины зазора. Синхронная со сканированием запись сигнала обратной связи позволяет воспроизвести увеличенное объемное изображение профиля поверхности, если работа выхода электронов одинакова по всей поверхности образца. Система с обратной связью позволяет регистрировать также распределение работы выхода по площади участка сканирования (рисунок 10.1).

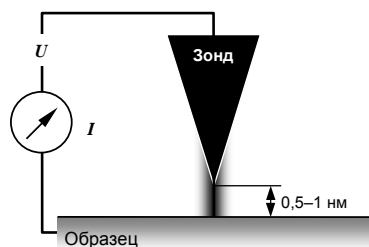


Рисунок 10.1 – Схема работы сканирующего туннельного микроскопа

Сканирующий туннельный микроскоп можно использовать и для перемещения какого-либо атома в точку, выбранную оператором, и таким образом манипулировать атомами и создавать наноструктуры. СТМ применяют для изучения атомного строения материалов, явлений адсорбции и химических процессов, протекающих на поверхности конденсированных тел, структуры молекул, строения биологических объектов, для контроля технологических процессов микроэлектроники, нанесения тонких покрытий и обработки поверхностей.

Принципиальным отличием сканирующего атомно-силового от сканирующего туннельного микроскопа является то, что в первом стабилизируется деформация чувствительного элемента, а не туннельный ток между иглой и образцом. В отличие от туннельного атомно-силовой микроскоп позволяет изучать с атомным разрешением поверхности не только проводящих, но и диэлектрических твердых тел. Технология АСМ и СТМ известны как *нанолитография*.

С помощью *сканирующей термальной микроскопии* можно визуализировать локальные вариации теплофизических параметров поверхностей. Данная методика реализуется за счет использования терморезистивного зонда, работающего в одном из двух режимов – постоянного тока или постоянной температуры.

Ближкопольная сканирующая оптическая микроскопия (БСОМ) является особой разновидностью сканирующей зондовой технологии, в которой используется видимый свет. Традиционно разрешение оптических микроскопов ограничено длиной волны света (примерно половиной микрона). БСОМ улучшает разрешение оптического микроскопа на порядок.

Зондом в БСОМ является «световая воронка», которой сканируют образец. Видимый свет исходит из узкого конца световой воронки диаметром 10–30 нм и попадает на детектор либо после отражения от образца, либо пройдя сквозь него. Интенсивность оптического сигнала

регистрируется детектором в каждой точке измерений, а набор данных, считанных со всей сканируемой поверхности, составляет БСОМ-образ. С помощью БСОМ можно формировать изображение поверхности в видимом свете с разрешением около 15 нм при условии, что расстояние между источником света и образцом очень мало (~ 5 нм).

Одним из перспективных направлений развития сканирующей зондовой микроскопии методик является их адаптация к получению информации о глубинном наностроении материалов. В том случае, когда многократно повторяемое сканирование сочетается с послойным удалением материала в зоне измерения и последующим восстановлением пространственной картины структуры материала, речь идет о методе разрушающей СЗМ – *нанотомографии*.

В настоящее время методы сканирующей зондовой микроскопии начинают применяться для создания абсолютно новых носителей информации.

Тема 11. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

11.1. Термический анализ

Термический анализ – совокупность методов определения температур, при которых происходят процессы, сопровождающиеся либо выделением тепла (кристаллизация из жидкости), либо его поглощением (плавление, термическая диссоциация). Термический анализ часто используется как один из основных методов изучения теплопередачи через структуры.

Обычно выделяют несколько *методов*, отличающихся друг от друга тем, какое свойство материала измеряется:

1. Дифференциально-термический анализ – температура.
2. Дифференциально-сканирующая калориметрия – теплота.
3. Термогравиметрический анализ – масса.
4. Термомеханический анализ – линейный размер.
5. Дилатометрия – объем.
6. Динамический механический анализ – механическая жесткость и амортизация.
7. Диэлектрический термический анализ – диэлектрическая проницаемость и коэффициент потерь.
8. Анализ выделяемых газов – газовые продукты разложения.
9. Термооптический анализ – оптические свойства.

10. Визуально-политермический анализ – форма.

11. Лазерный импульсный анализ – температурный профиль.

12. Терромагнитный анализ – магнитные свойства.

Визуальный метод термического анализа состоит в наблюдении и измерении температуры первого появления (исчезновения) неоднородности, например, выпадения кристаллов, исчезновения мути в системе двух несмешивающихся жидкостей), в изучаемой среде при ее охлаждении или нагревании. Он применим только к прозрачным легкоплавким объектам. Более общим является *метод построения кривых «время – температура»*. Изучаемый объект нагревают (охлаждают), измеряя через небольшие промежутки времени его температуру. Результаты измерений изображают графически, откладывая время по оси абсцисс, а температуру – по оси ординат, получая так называемые кривые нагревания или охлаждения исследуемого образца, т. е. изменение температуры последнего во времени. При отсутствии превращений кривая нагревания (охлаждения) идет плавно; превращения отражаются появлением на кривой изломов или горизонтальных участков («остановок»).

Большей чувствительностью обладает предложенный В. Робертс-Остеном (1891 г.) метод *дифференциально-термического анализа (ДТА)*, в котором регистрируют во времени изменение разности температур (ΔT) между исследуемым образцом и образцом сравнения – *эталон*ом (чаще всего Al_2O_3), не претерпевающим в данном интервале температур никаких превращений. Эталон должен иметь такую же величину удельной теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности, как и исследуемый образец. Размер частиц инертного вещества должен быть таким же, как и исследуемого. В этом случае на одном и том же графике записывают кривую «время – температура» и кривую «время – разность температур» объекта и эталона. Эта разность появляется при любом превращении исследуемого объекта, протекающем с поглощением (выделением) тепла. О характере превращений судят по виду простой кривой нагревания (охлаждения), а по дифференциальной кривой точно определяют температуру превращения.

Минимумы на кривой ДТА (рисунок 11.1) соответствуют эндотермическим процессам, а максимумы – экзотермическим.

Эффекты, регистрируемые в ДТА, могут быть обусловлены плавлением, изменением кристаллической структуры, разрушением кристаллической решетки, разложением, дегидратацией, окислением-восстановлением и испарением, кипением, возгонкой, а также химическими

процессами (диссоциация). Большинство превращений сопровождается эндотермическими эффектами; экзотермичны лишь некоторые процессы окисления-восстановления и структурного превращения. На вид кривых в ДТА, как и на вид кривых в *термогравиметрии*, оказывают влияние многие факторы, поэтому воспроизводимость метода, как правило, плохая.

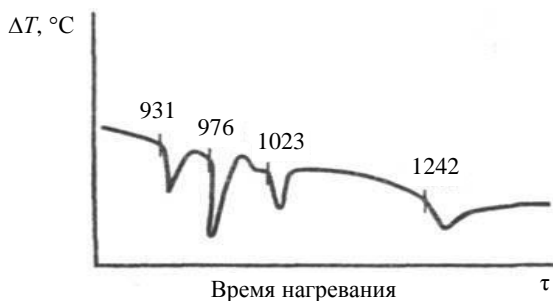


Рисунок 11.1 – Общий вид кривой ДТА

Обычно данные ДТА используют в сочетании с результатами термогравиметрических, масс-спектрометрических и дилатометрических исследований. Это позволяет, например, делать выводы об обратимости фазовых превращений, изучать явления переохлаждения и др. ДТА применяют для построения фазовых диаграмм состояния систем с различным числом компонентов, для качественной оценки образцов при сравнении разных партий сырья. Для записи кривых нагревания и охлаждения используют *самопишущие приборы, электронные потенциометры, оптические пирометры*.

Термогравиметрия (ТГ), или **термогравиметрический анализ (ТГА)**, – метод термического анализа, при котором регистрируются любые изменения массы образца как функция температуры или времени, происходящие в результате взаимодействия образца с окружающей его атмосферой. Экспериментально получаемая кривая зависимости изменения массы от температуры (*термогравиметрическая кривая*, или *термограмма*) позволяет судить о термостабильности и составе образца в начальном состоянии, термостабильности и составе веществ, образующихся на промежуточных стадиях процесса, и составе остатка, если таковой имеется (рисунок 11.2). Этот метод является эффективным в том случае, когда образец выделяет летучие вещества в результате различных физических и химических процессов.

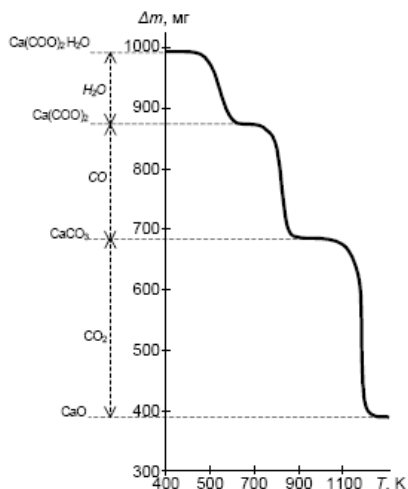


Рисунок 11.2 – Термогравиметрическая кривая

В ходе опыта химическое соединение с известной начальной массой нагревается в электропечи по программе, заданной исследователем. Величина исходной и конечной массы вещества и величина потери массы – основные экспериментально определяемые характеристики, которые используются для количественных расчетов.

ТГА широко используется в исследовательской практике для определения температуры деградации и влажности различных материалов, доли органических и неорганических компонентов и др. Нагрев замедляется по мере изменения веса образца, и температуру, при которой изменяется вес, можно установить с большой точностью. Многие современные термоанализаторы позволяют подключить ИК-спектрофотометр для непосредственного анализа химического состава газа.

Дифференциальная термогравиметрия (ДТГ) основана на исследовании первой производной от термогравиметрической кривой либо по времени dm/dt (скорость изменения массы от времени) либо по температуре dm/dT (скорость изменения массы от температуры). Совместное использование ТГ- и ДТГ-формы кривых изменения массы облегчает кинетический анализ и интерпретацию экспериментальных данных, позволяя точно определить температурные границы процесса, а также оценить его максимальную скорость.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) основана на непрерывной регистрации разности теплового потока от образца и

эталоны или к образцу и эталону как функция температуры или времени при нагревании образцов в соответствии с определенной программой в заданной газовой атмосфере. Метод предоставляет информацию о температурах и теплоте фазовых переходов (плавления, кристаллизации, стеклования), термодинамике и кинетике химических реакций, химическом составе, чистоте, термической и окислительной стабильности различных материалов и т. д.

Метод ДСК широко используется для исследований химических соединений, полимерных и композитных материалов в различных отраслях науки и промышленности.

При синхронном ТГ–ДТА (ДСК) анализе одновременно измеряется изменение теплового потока и веса образца как функция от температуры или времени, обычно при использовании контролируемой атмосферы. Такой синхронный анализ не только увеличивает производительность измерений, но и упрощает интерпретацию результатов благодаря возможности отделить эндо- и экзотермические процессы, не сопровождающиеся изменением веса от тех, при которых происходит изменение веса (деградация).

ДСК высокого давления позволяет исследовать материал и его реакции под давлением выше 1 000 бар. Камера для анализа, содержащая образец, является единственной частью, подвергнутой давлению.

Синхронный термический анализ (СТА) объединяет в одном измерении термогравиметрию с дифференциальным термическим анализом или с дифференциально-сканирующей калориметрией.

Метод основан на одновременной непрерывной регистрации изменений характеристик образца, обусловленных фазовыми переходами или химическими реакциями, в зависимости от времени или температуры при нагревании в соответствии с выбранной температурной программой в заданной газовой атмосфере.

Постоянная регистрация изменений массы делает возможным точное определение изменений энтальпии. Полученная информация может быть еще более расширена при оснащении инструмента СТА системой анализа газовой фазы – *ИК-Фурье-спектроскопией* или *масс-спектрометрией*. Метод позволяет получать информацию о составе, термической и окислительной стабильности материалов, фазовых переходах, температурах протекания и кинетике химических реакций. Он широко применяется в научных и заводских лабораториях, пищевой промышленности, неорганической, органической и физической химии, производстве пластмасс, резин, лаков, красок и др.

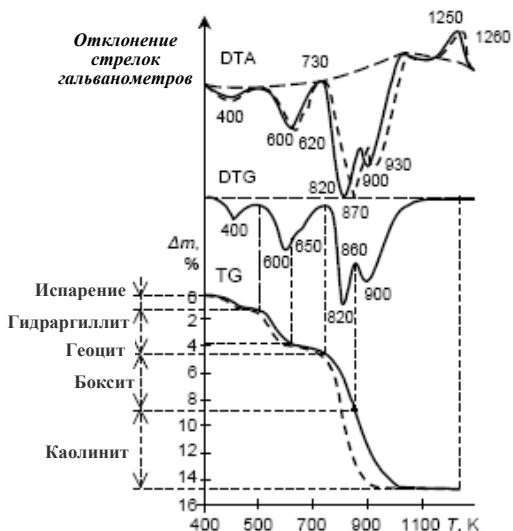
Масс-спектрометрия термического анализа позволяет наряду с определением термодинамических характеристик компонентов одно-

временно исследовать фазовые превращения или характер термической диссоциации сложных по составу продуктов, что повышает эффективность исследований при проведении технологических разработок.

Другие (менее распространенные) методы основаны на измерении звука или эмиссии света от образца, электрического разряда от диэлектрического материала или механической релаксации в нагруженном образце. Объединяющей сущностью этих методов является то, что отклик образца записывается в зависимости от температуры и времени.

Применяются и более сложные температурные профили, использующие осциллирующую (обычно в виде синусоидальных или прямоугольных колебаний) скорость нагревания (*термический анализ с модулированной температурой*) или изменяющие скорость нагревания в ответ на изменение свойств системы (*термический анализ, контролируемый образцом*).

Для термических измерений широко применяется комплексный термоаналитический прибор – *дериватограф*. Дериватографы позволяют производить одновременную регистрацию следующих кривых: кривая дифференциально-термического анализа (DTA), кривая термогравиметрического анализа (TG), дифференциально-термогравиметрическая кривая (DTG), кривая температуры (T) (рисунок 11.3).



11.2. Методы измерения тепловых и термоэлектрических характеристик

Теплофизические характеристики веществ являются очень важными, так как материалы, изготовленные из тех или иных соединений, могут эксплуатироваться в различных температурных условиях. Это могут быть климатические условия (солнце, влага, мороз), нагревание самого материала за счет процессов, происходящих при эксплуатации, эксплуатация в качестве устройств подогрева электрооборудования в холодное время года.

К основным теплофизическим характеристикам веществ относятся:

- *Температура* – количественная характеристика теплового равновесия (температуры тел, находящихся в термодинамическом равновесии друг с другом, равны между собой). Общепринятыми в настоящее время являются две температурные шкалы: Цельсия и Кельвина.

- *Теплостойкость* – температура, при которой происходит ухудшение характеристик при кратковременном ее достижении.

- *Термостойкость* – температура, при которой происходят химические изменения материала.

- *Морозостойкость* – способность работать при пониженных температурах.

- *Горючесть* – способность к воспламенению, поддержанию огня, самовоспламенению.

- *Жаростойкость* – способность материала противостоять химической коррозии, развивающейся в атмосфере сухих газов при повышенной и высокой температуре.

- *Жаропрочность* – способность материала длительное время сопротивляться деформированию и разрушению при повышенных температурах.

- *Огнестойкость* – способность материала сохранять необходимые эксплуатационные свойства при воздействии высоких температур, пламени и воды в условиях пожара в течение определенного времени.

- *Точка плавления* – температура, при которой происходит переход из твердого состояния в жидкое. В любых процессах плавления достижение определенной точки является необходимым, но недостаточным условием плавления. Для того чтобы расплавить вещество, нужно сообщить ему энергию, которая называется *теплотой плавления* и которая рассчитывается на один грамм (или на одну молекулу).

• *Точка кипения* – температура, при которой происходит переход из жидкого состояния в парообразное.

• *Температура возгорания* – минимальная температура окружающего материал (деталь) воздуха, при которой выделяется достаточное количество горючих газов, способных воспламениться от внесенного пламени.

• *Температура воспламенения* – минимальная температура окружающего материал воздуха, при которой выделяется достаточное количество горючих газов и в отсутствие внешнего источника зажигания возникает самовозгорание.

• *Теплоемкость* – физическая величина, определяющая отношение бесконечно малого количества теплоты, полученного телом, к соответствующему приращению его температуры.

• *Удельной теплоемкостью* называется количество теплоты, которое необходимо для нагревания единичного количества вещества на один градус.

В зависимости от того, к какой количественной единице относится теплоемкость, различают массовую, объемную и молярную теплоемкость.

Массовая теплоемкость (C) – это количество теплоты, которую необходимо подвести к единице массы тела (обычно 1 кг), чтобы нагреть его на 1 К.

Объемная теплоемкость (C') – это количество теплоты, которую необходимо подвести к 1 м³ вещества, чтобы нагреть его на 1 К.

Молярная теплоемкость (C_μ) – это количество теплоты, которую необходимо подвести к 1 молу вещества, чтобы нагреть его на 1 К.

Методы определения теплоемкости индивидуальных веществ.

Для определения теплоемкостей *газов* опытным путем было предложено много различных методов, которые дают возможность измерять теплоемкость ($C_{m,p}$) и отношение $C_{m,p} : C_{m,v}$, т. е. величину γ .

Калориметрический метод. Для измерения $C_{m,p}$ нагретый газ заставляют под постоянным давлением протекать по змеевику, погруженному в калориметр, которому газ отдает свою теплоту. Так как при этом можно пропустить по змеевику значительное количество газа, то измерения $C_{m,p}$ можно произвести с большой точностью. Величину $C_{m,v}$ можно вычислить, если известно отношение теплоемкостей (γ).

Электрические методы определения удельных теплоемкостей газов основаны на непосредственном измерении при помощи термоэлементов изменения электрического сопротивления, возникающего в термоэлементах при изменении температуры. Электрические методы применяются как для определения $C_{m,p}$, так и $C_{m,v}$.

Метод адиабатического расширения (метод Клеман-Дезорма) и аку-

стический метод применяются только для определения величины $\gamma = C_{m,p} : C_{m,v}$.

Динамический метод теплового анализа (диатермической оболочки) применяют для определения температурной зависимости удельной теплоемкости. Метод базируется на прямом измерении теплового потока, получаемого исследуемым объектом в ходе непрерывного нагрева.

Для исследования температурной зависимости удельной теплоемкости твердых тел, сыпучих, волокнистых материалов и жидкостей применяют *измеритель теплоемкости*. В основу работы измерителя положен сравнительный метод динамического калориметра с тепломером и адиабатической оболочкой. В практике применяют *высокочувствительные дифференциальные сканирующие калориметры*, снабженные оптимизированными сенсором и печью, позволяющими достигать высочайшей чувствительности до 0,1 мкВт.

Практическое значение исследований теплоемкости важно для расчетов энергетических балансов процессов в химических реакторах и других аппаратах химического производства, а также для выбора оптимальных теплоносителей.

Теплопроводность определяет способность передать тепловую энергию через материал и характеризуется коэффициентом теплопроводности (λ), который численно равен потоку тепла, проходящему через площадку куба единичной площади при перепаде на его гранях температуры ($T = 1^\circ\text{C}$).

Наихудшие проводники тепла – изоляционные материалы. Идеальным изолятором является вакуум, теплопроводность которого практически равна нулю.

Наилучшими проводниками тепла являются алмаз ($\lambda = 2\,000\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$), металлы и сплавы (медь – $400\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, серебро – $418\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, алюминий – $200\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$). Теплопроводность диэлектриков обычно значительно ниже. Например, теплопроводность бетона равна $0,6\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, трансформаторного масла – $0,13\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, воздуха – $3,67 \cdot 10^{-2}\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. Единственный диэлектрик, характеризующийся высокой теплопроводностью, – это оксид бериллия ($200\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$).

Методы определения коэффициента теплопроводности подразделяются на *абсолютные* и *дифференциальные*, *стационарные* и *динамические*. Если измерение теплового потока проводят, например, путем измерения электрической мощности, потребляемой нагревателем, то метод называют *абсолютным*, или *прямым*. Если измерение теплового потока производят путем сравнения, то метод называют *дифференциальным*, или *косвенным*.

К *абсолютным* методам относятся:

- метод горячей плиты (для изоляционных материалов);
- метод теплового потока (для стандартных приложений и пленок);
- метод горячей нити (для керамики и огнеупорных материалов);
- калориметрический метод (slug calorimeter).

Дифференциальные методы основаны на измерении температуры. К ним относится метод ксеноновой и лазерной вспышки для определения теплопроводности, термической диффузии и теплоемкости.

Стационарные методы предусматривают установление в системе термического равновесия. К стационарным методам относятся:

- методы осевого и радиального потока;
- метод закрытой горячей плиты;
- калориметрический метод.

Динамические методы изучают температурно-временную зависимость теплофизических свойств материала. К динамическим методам относятся:

- различные варианты метода горячей нити;
- методы лазерной и ксеноновой вспышки;
- метод зонда.

Наиболее часто используемыми группами методов являются *методы осевого и радиального потока, метод защищенной горячей плиты и метод горячей нити (провода)*.

Для газов и жидкостей обычная теплопроводность играет незначительную роль. В этом случае главную роль играют конвекция и излучение.

Конвекция возникает из-за того, что нагретые жидкость или газ расширяются, их плотность уменьшается и они начинают «всплывать» под действием выталкивающей силы Архимеда. За счет этого возникают локальные течения, которые эффективно уносят тепло из нагретой зоны. Конвекция увеличивает теплопроводность в несколько раз.

В нагретом теле часть тепловой энергии всегда превращается в лучистую, степень превращения которой определяется тепловым состоянием тела, его температурой. Носителем лучистой энергии являются ультрафиолетовые, световые и инфракрасные лучи, свойства которых различны. Особый интерес представляют световые и инфракрасные лучи с длиной волны от 0,4 до 40 мкм. Эти лучи называются тепловыми, а процесс их распространения – *тепловым излучением*, или *радиацией*. Особенно важно тепловое излучение при повышенных температурах.

Поскольку практически все свойства материалов зависят от темпе-

ратуры, введено понятие *температурного коэффициента*, конкретные значения которого приведены в справочниках.

Тепловым расширением называют такое явление, при котором изменяются размеры и формы тела в результате изменения его температуры. У газов оно обусловлено увеличением кинетической энергии частиц при нагревании, у жидкостей и твердых материалов связано с несимметричностью тепловых колебаний атомов, благодаря чему межатомные расстояния с ростом температуры увеличиваются.

Количественно тепловое расширение материалов характеризуют *температурным коэффициентом объемного расширения*, а для твердых материалов – и *температурным коэффициентом линейного расширения*.

Экспериментально эти коэффициенты определяют методами *дилатометрии*, изучающей зависимость изменения размеров тел при воздействии внешних факторов, при использовании специальных приборов – *дилатометров*.

Термоэлектрические явления – совокупность физических явлений, обусловленных взаимосвязью между тепловыми и электрическими процессами в металлах и полупроводниках.

Теплопроводность и термоэлектрические явления часто используются для определения электрофизических параметров проводящих материалов.

К термоэлектрическим явлениям относятся следующие: эффект Зеебека, эффект Пельтье, эффект Томсона.

Эффект Зеебека (1821 г.). Если спаи двух разнородных металлов, образующих замкнутую электрическую цепь, имеют неодинаковую температуру (T_1 не равно T_2), то в цепи протекает электрический ток. Изменение знака у разности температур спаев сопровождается изменением направления тока.

В замкнутой цепи для многих пар металлов (например, Cu – Bi, Ag – Cu, Au – Cu) электродвижущая сила (ЭДС) прямо пропорциональна разности температур в контактах:

$$ЭДС = \alpha (T_1 - T_2). \quad (11.1)$$

Указанная ЭДС называется *термоэлектродвижущей силой*. Причина ее возникновения определяется внутренней контактной разностью потенциалов на границе двух металлов.

Эффект Зеебека используется для измерения температуры с помощью *термопар* – датчиков температур, состоящих из двух соединенных между собой разнородных металлических проводников.

Эффект Пельтье (1834 г.). При прохождении через контакт двух

различных проводников электрического тока в зависимости от его направления помимо джоулевой теплоты выделяется или поглощается дополнительная теплота. Эффект Пельтье является обратным по отношению к эффекту Зеебека и используется в термоэлектрических полупроводниковых холодильниках, созданных впервые в 1954 г. под руководством А. Ф. Иоффе, и в некоторых электронных приборах.

Эффект Томсона (Кельвина) (1856 г.). В более нагретой части проводника электроны имеют большую среднюю энергию, чем в менее нагретой, и, двигаясь в направлении убывания температуры, они отдают часть своей энергии решетке, в результате чего происходит выделение теплоты Томсона. Если же электроны движутся в сторону возрастания температуры, то они, наоборот, пополняют свою энергию за счет энергии решетки, в результате чего происходит поглощение теплоты Томсона в металлах и сплавах.

11.3. Методы измерения электрофизических характеристик проводящих материалов

Удельное электрическое сопротивление, или просто *удельное сопротивление* вещества, (ρ) характеризует его способность не проводить электрический ток.

Многие *методы измерения удельного сопротивления* основаны на определении разности электрических потенциалов на некотором участке образца, через который пропускают электрический ток. Существуют *контактные* и *бесконтактные* методы определения удельного сопротивления. Из контактных методов в лабораторной и производственной практике широко используются *зондовые методы*.

Двухзондовый метод используется для измерения удельного сопротивления образцов правильной геометрической формы с известным поперечным сечением. Этот метод применяют для контроля распределения удельного сопротивления по длине слитков полупроводникового материала. Рабочий диапазон измеряемых значений удельного сопротивления равен 10^{-3} – 10^{-4} Ом·см, но может применяться и для измерения удельных сопротивлений менее 10^{-3} Ом·см.

Однозондовый метод получается из двухзондового, если одну из клемм вольтметра соединить с токопроводящим контактом. Такую схему измерения удельного сопротивления можно использовать для анализа омичности контактов, если устанавливать зонд на малых расстояниях в непосредственной близости от контакта и снимать вольтлинейную характеристику.

Четырехзондовый метод является наиболее распространенным при контроле качества полупроводников. Использование этого метода обусловлено высокими метрологическими показателями, простой конструкцией измерительных средств. С его помощью возможно измерение удельного сопротивления объемных образцов самой разнообразной формы и размеров, а также удельного сопротивления тонких слоев. Условием измерения для данного метода является наличие у образца плоского участка поверхности, линейные размеры которого превосходят линейные размеры зондов. Метод применяется при измерении удельного сопротивления в диапазоне 10^{-4} – 10^3 Ом·см.

Трехзондовый метод основан на измерении напряжения пробоя точечного выпрямляющего контакта. Используется он для измерения сопротивления полупроводниковых структур, нанесенных на подложку, имеющую удельное сопротивление, сравнимое с сопротивлением измеряемого материала или меньшее, чем у него. Действие метода ограничивается диапазоном удельных сопротивлений 0,1–10 Ом·см. За пределами этого диапазона резко возрастает погрешность и снижается надежность результатов измерений. Точность измерений достигается выбором материала зонда, формой контактирующей площадки и давлением на нее.

Бесконтактные методы измерения удельного сопротивления относятся к неразрушающим. Наиболее часто применяют *индуктивный* и *емкостной* методы.

Для измерения удельного сопротивления *индуктивным методом* используют катушку индуктивности, по которой пропускают переменный ток, а также регистрирующее устройство, позволяющее определить значение и фазу этого тока. При измерениях в зависимости от типа катушки исследуемый образец либо помещают внутрь катушки, либо катушку прижимают к поверхности исследуемого образца. Метод пригоден для измерения удельного сопротивления в диапазоне от 10^{-4} до 2 Ом·см.

При *емкостном методе* измеряют активное сопротивление и емкость. Связь образца с измерительной схемой осуществляется с помощью U-образных или кольцевых контактов, отделенных от образца слоем диэлектрика. Измерения основаны на принципе вариации параметров данного колебательного контура, при этом как и в случае индуктивного метода можно регистрировать функционально связанные с ним величины, например, добротность контура, в состав которого входит конденсатор с образцом. Метод может применяться для измерения сопротивлений от 10^{-4} до 10^3 Ом·см.

Методы измерения концентрации и подвижности носителей

заряда. Среди множества явлений, связанных с электропереносом, гальваномагнитные зарекомендовали себя как наиболее ценные для определения фундаментальных свойств материалов. Они дают возможность анализировать кинетические процессы, происходящие в материалах, и широко используются как для исследования свойств электропереноса, так и для стандартного контроля параметров при производстве. К гальваномагнитным явлениям, возникающим при совместном действии на материал электрического и магнитного полей, относятся эффект Холла и магниторезистентный эффект.

Эффект Холла. Если через образец, имеющий форму параллелепипеда, пропустить электрический ток, а затем перпендикулярно этому току приложить магнитное поле, то появится поперечный ток.

Для определения концентрации и подвижности носителей заряда необходимо измерить проводимость образца и постоянную Холла. Измерения обычно проводят с помощью зондов: на верхней грани образца размещают два зонда вдоль линий направления тока, а со стороны нижней грани устанавливают третий зонд, встречный одному из верхних. С помощью верхних зондов измеряют проводимость образца по двухзондовому методу, а первый и третий зонды служат для измерения холловской разности потенциалов.

При прохождении через образец переменного тока и использовании постоянного магнитного поля ЭДС Холла измеряют с помощью селективного вольтметра. Для точечных измерений ЭДС Холла необходимо использовать либо точечные контакты, либо образцы специальной геометрической формы, например, гантелеобразные. Для пленочных образцов можно использовать фотолитографию.

Метод геометрического магнитосопротивления применяется для измерения подвижности носителей зарядов в некоторых специальных случаях, когда использование других методов невозможно. Вследствие искривления пути носителей заряда в магнитном поле и отклонения направления их движения от направления продольного электрического тока возникает *магниторезистентный эффект*. На этом эффекте основан метод измерения подвижности носителей заряда по геометрическому магнитосопротивлению. Сущность эффекта геометрического магнитосопротивления состоит в том, что в центральной части короткого и широкого образца магнитное поле уменьшает удельную проводимость. Метод магнитосопротивления часто используют для определения механизма рассеяния носителей заряда.

11.4. Методы измерения диэлектрических свойств

Диэлектриками являются неионизированные газы, а также жидкости и твердые тела, через которые проникает электрическое поле, но которые плохо проводят электрический ток. Действие электрического поля на диэлектрики сводится к перераспределению электронной плотности в них. Вещества, в которых проникновения электронов в зону проводимости не происходит, ведут себя как *изоляторы*.

Диэлектрические измерения – определение диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь – могут применяться в аналитической химии, например, для определения содержания влаги, чистоты соединений, анализа бинарных и других смесей и т. д.

Диэлектрическая проницаемость – величина, характеризующая диэлектрические свойства среды, ее реакцию на электрическое поле.

Относительная диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная) среды (ϵ) – безразмерная величина, характеризующая свойства изолирующей (диэлектрической) среды. Она связана с эффектом поляризации диэлектриков под действием электрического поля и с характеризующей этот эффект величиной диэлектрической восприимчивости среды. Относительная диэлектрическая проницаемость показывает, во сколько раз взаимодействие между зарядами в однородной среде меньше, чем в вакууме.

Абсолютная диэлектрическая проницаемость (ϵ_a) – величина, показывающая зависимость электрической индукции от напряженности электрического поля ($\epsilon\epsilon_0$, где ϵ_0 – электрическая постоянная, Ф/м).

Диэлектрическая проницаемость является важной характеристикой пищевых продуктов. Измеряя ее, можно получить большую информацию о качестве продукта, оптимальном способе переработки и его хранении. Например, диэлектрическая проницаемость мяса существенно зависит от его жирности. С ростом жирности уменьшается влажность и величина ϵ . Исследование диэлектрической проницаемости молока различной жирности показало, что с ростом жирности ϵ линейно убывает. Таким образом, по величине диэлектрической проницаемости можно определить жирность молока, а также установить возможные сроки и температурный режим хранения фруктов и овощей.

Диэлектрическая восприимчивость вещества – физическая величина, мера способности вещества поляризоваться под действием электрического поля. Диэлектрическая восприимчивость (χ_e) – коэффициент пропорциональности между поляризованностью (P) среды (дипольный момент единицы объема) и напряженностью (E) внешнего электрического поля:

$$P = \chi_e E. \quad (11.2)$$

Диэлектрическая восприимчивость – величина безразмерная, положительная и для большинства диэлектриков составляет несколько единиц. Однако для некоторых диэлектриков она существенно больше (для спирта $\chi_e \sim 25$, для воды $\chi_e \sim 80$). В неполярных диэлектриках диэлектрическая восприимчивость не зависит от температуры, в полярных обратно пропорциональна температуре. В полярном диэлектрике помимо ориентационной поляризации наблюдается и электронная поляризация.

Существуют различные *методы* исследования диэлектрических свойств веществ: резонансные, волноводные, оптические, калориметрические, пондеромоторные и т. д.

При измерении диэлектрических свойств *твердых тел* применяют две основные методики измерений:

- проба вводится в измерительный участок и располагается между электродами определенного геометрического размера;
- на пробу наносятся электроды соответствующих размеров.

При измерениях по *первой методике* необходимо ограничивать и контролировать прижимные усилия, строго соблюдать плоскопараллельность пробы, исключать зазоры между электродами и образцом. При использовании *второго метода* электроды наносятся непосредственно на образец с помощью проводящих паст методами вжигания, электрохимическими методами или методами вакуумного осаждения. Применение того или иного метода зависит от химических свойств исследуемого образца. Достаточно универсальным средством является нанесение на образец тонкой металлической фольги (золотой или алюминиевой).

В случае *твердых диэлектриков* измерения часто сводятся к измерению емкости плоского электрического конденсатора, между пластинами которого помещен исследуемый диэлектрик. В случае измерения диэлектрической проницаемости тонких образцов (например, при измерениях в бумажной или текстильной промышленности) можно использовать частично заполненный конденсатор.

Методы измерения емкости и диэлектрических потерь различны для разных частот электрического поля. В постоянном поле и при низких частотах (десятые доли герц) емкость, как правило, определяют путем измерений зарядного или разрядного токов конденсатора с помощью *баллистического гальванометра* (рисунок 11.4).

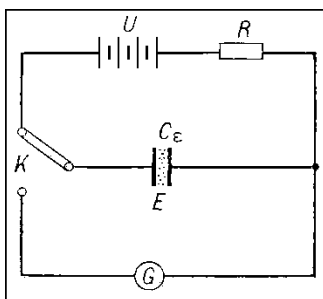


Рисунок 11.4 – Измерения диэлектрической проницаемости при помощи баллистического гальванометра (G)

В высокочастотной области (от 105 до 108 Гц) для измерения емкости (C_ϵ) и диэлектрической проницаемости (ϵ) применяют главным образом *резонансные методы* (рисунок 11.5).

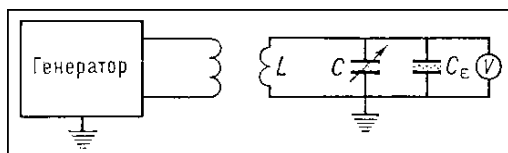


Рисунок 11.5 – Измерения емкости и диэлектрической проницаемости резонансным методом

Примечание – Катушка индуктивности (L) и образцовый конденсатор (C) образуют замкнутый контур, слабо связанный с генератором переменного тока.

Колебательный контур, содержащий образцовый конденсатор, настраивается в резонанс, и определяется соответствующая резонансу величина емкости (C'). Затем параллельно образцовому конденсатору присоединяют конденсатор с диэлектриком (C_ϵ), и контур снова настраивается в резонанс. Во втором случае емкость (C'') образцового конденсатора будет меньше. Емкость конденсатора, заполненного диэлектриком (C_ϵ), определяется по формуле

$$C_\epsilon = C' - C'' \quad (11.3)$$

Различные резонансные методы отличаются друг от друга по способу определения тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$). В ме-

тоде замещения диэлектрик заменяется эквивалентной схемой, состоящей из емкости и сопротивления. Подбирается такое сопротивление (R), которое, будучи включено последовательно или параллельно образцовому конденсатору (C), емкость которого берется равной емкости диэлектрика (C_ϵ), дает такой же резонансный ток в контуре, как и образец диэлектрика.

Метод расстройки контура основан на том, что ширина резонансной кривой контура определяется его добротностью (Q), связанной с тангенсом угла диэлектрических потерь соотношением:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{Q}. \quad (11.4)$$

Емкость и диэлектрические потери определяют также *методом куметра*. В данной области частот можно применять *метод биений*.

В области *сверхвысоких частот* от 108 до 1 011 Гц диэлектрические измерения основаны на использовании объемных резонаторов и радиоволноводов, а также на закономерностях распространения электромагнитных волн в свободном пространстве. В случае **газообразных диэлектриков** измеряют резонансную частоту (ω_0) и добротность (Q_0) объемного резонатора (рисунок 11.6), когда в нем создан вакуум, и те же величины (ω_ϵ) и (Q_ϵ), когда он целиком заполнен диэлектриком.

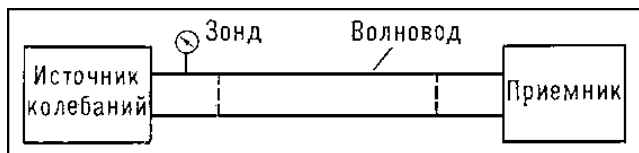


Рисунок 11.6 – Волноводные установки для измерения ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ газов

В случае **жидких и твердых диэлектриков**, если они целиком заполняют резонатор, получаются гораздо большие изменения резонансной частоты и добротности. Если диэлектрические потери велики, то добротность резонатора становится весьма малой величиной. Поэтому применяют частичное заполнение резонатора диэлектриком, чаще всего имеющим форму диска или стержня.

Другой метод диэлектрических измерений в области СВЧ состоит в том, что в радиоволноводе устанавливается бегущая или стоячая электромагнитные волны. Существуют два основных метода измерения ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ с помощью волновода. Первый метод основан на наблюдении картины стоячих волн в волноводе, нагруженном известным

сопротивлением; второй – на наблюдении поглощения волн, проходящих через диэлектрик.

Для измерения диэлектрической проницаемости *жидкостей* используются ячейки в виде плоских или цилиндрических конденсаторов. Измерительные ячейки должны термостатироваться и калиброваться эталонными жидкостями с точно известной диэлектрической проницаемостью. Наиболее простым методом калибровки является метод построения калибровочной кривой в координатах «диэлектрическая проницаемость – емкость ячейки».

Измерение диэлектрической проницаемости *порошков* проводится двумя методами. *Метод погружения* основан на измерении изменения диэлектрической проницаемости после внесения исследуемого порошка в ряд жидких смесей с известной диэлектрической проницаемостью до достижения равенства диэлектрической проницаемости порошка и жидкости, в которую он погружается. В качестве измерительной ячейки используется цилиндрический конденсатор. *Метод прямого измерения* основан на вычислении диэлектрической проницаемости порошка по измеренной диэлектрической проницаемости гетерогенной смеси порошок – воздух.

Методы измерения удельной электропроводности диэлектриков (σ) в постоянном поле существенно не отличаются от аналогичных методов для металлов и полупроводников.

11.5. Электрические измерения неэлектрических величин

Существует ряд приборов и устройств для *измерения температуры*.

Терморезистор – это устройство, сопротивление которого значительно изменяется с изменением температуры. Это резистивный прибор, обладающий высоким температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) в широком диапазоне температур. Различают терморезисторы с отрицательным ТКС, сопротивление которых падает с возрастанием температуры, часто называемые *термисторами*, и терморезисторы с положительным ТКС, сопротивление которых увеличивается с возрастанием температуры. Такие терморезисторы называются *позисторами*. Терморезисторный эффект заключается в изменении сопротивления полупроводника в большую или меньшую сторону за счет убывания или возрастания его температуры.

На основе терморезисторов действуют системы дистанционного и централизованного измерения и регулирования температуры, системы теплового контроля машин и механизмов, а также схемы температурной компенсации. Схемы измерения мощности высоких частот

находят применение в промышленной электронике и бытовой аппаратуре: рефрижераторах (холодильных камерах), автомобилях, электронагревательных приборах, телевизорах, системах центрального отопления и пр.

Термопара – преобразователь температуры, выходной величиной которой является ЭДС, функционально связанная с температурой. Термопары широко применяются для измерения температуры различных объектов, а также в автоматизированных системах управления и контроля. Измерение температур с помощью термопар получило широкое распространение из-за надежной конструкции датчика, возможности работать в широком диапазоне температур и низкой цены. Основное применение термопары – электронные термометры.

В зависимости от конструкции и назначения различают термопары погружаемые и поверхностные; с обыкновенной, взрывобезопасной, влагонепроницаемой или иной оболочкой (герметичной или негерметичной), а также без оболочки; обыкновенные, вибротряскоустойчивые и ударопрочные; стационарные и переносные и т. д.

Пирометр – прибор для бесконтактного измерения температуры тел. Принцип его действия основан на измерении мощности теплового излучения объекта измерения преимущественно в диапазонах инфракрасного излучения и видимого света.

Пирометры применяют для дистанционного определения температуры объектов в промышленности, быту, на предприятиях, где большое значение приобретает контроль температур на различных технологических этапах производства. Пирометры могут выступать в роли средства безопасного дистанционного измерения температур раскаленных объектов, что делает их незаменимыми для обеспечения должного контроля в случаях, когда физическое взаимодействие с контролируемым объектом невозможно из-за высоких температур. Усовершенствованные модели применяют в качестве теплолокаторов, а также для определения областей критических температур в различных производственных сферах.

Различают несколько видов пирометров:

- *Яркостные*. Позволяют визуально определять температуру нагретого тела путем сравнения его цвета с цветом эталонной нити.

- *Радационные*. Оценивают температуру посредством пересчитанного показателя мощности теплового излучения. Если пирометр измеряет в широкой полосе спектрального излучения, то такой пирометр называют *пирометром полного излучения*.

- *Цветовые* (мультиспектральные, спектрального отношения).

Позволяют делать вывод о температуре объекта, основываясь на результатах сравнения его теплового излучения в различных спектрах.

- *Низкотемпературные.* Обладают способностью показывать температуры объектов, обладающих даже отрицательными значениями этого параметра.

- *Высокотемпературные.* Оценивают лишь температуру сильно нагретых тел, когда «определение на глаз» не представляется возможным.

- *Переносные.* Удобны в эксплуатации в условиях, когда необходима высокая точность измерений, в совокупности с хорошими подвижными свойствами, например, для оценки температуры труднодоступных участков трубопроводов. Обычно снабжены небольшим дисплеем, отображающим графическую или текстово-цифровую информацию.

- *Стационарные.* Предназначены для более точной оценки температуры объектов. Используются в основном в крупной промышленности для непрерывного контроля технологического процесса производства расплавов металлов и пластиков.

Для **измерения** различных **химических величин**, таких как концентрация веществ в жидкостях или газах, применяют широкий спектр различных преобразователей, работающих по самым разным принципам (электрохимические, радиоактивные, термохимические преобразователи и др.).

Электрохимические преобразователи представлены ячейкой с электролитом, в который помещена система двух или более электродов, включенных в измерительную цепь. Электрохимические преобразователи можно разделить на гальванические, полярографические и электролитические.

Действие *гальванических* преобразователей основано на явлении возникновения разности потенциалов между двумя электродами, помещенными в электролит. В этом случае электролитическая ячейка является источником гальванической ЭДС. В таких ячейках измеряют активность водородных ионов (рН).

Действие *полярографических* преобразователей основано на явлении поляризации одного из электродов, помещенных в исследуемый раствор. Явление поляризации заключается в изменении электродного потенциала при протекании тока внешнего источника через электролитическую ячейку вследствие изменения концентрации раствора вокруг электрода. Такие преобразователи применяют для качественного и количественного анализа растворов.

Электролитические преобразователи основаны на зависимости электрического сопротивления раствора электролита от его концентрации и применяются для измерения концентраций растворов.

Для качественного и количественного анализа газовых сред также применяют различные преобразователи химических показателей в электрический сигнал.

Радиоактивные преобразователи используют ионизирующие свойства α - и β -излучения. Источники излучения помещаются в камеру, где между электродами, к которым приложено высокое напряжение, находится исследуемый газ. В таких преобразователях используют ионизацию газа электронами, возбужденными атомами, а также захват медленных электронов молекулами газа и измерение подвижности свободных электронов. Ионизационные преобразователи применяются для анализа газов, обладающих сродством к электрону (чувствительность до $10^{-11}\%$). Аргоновые преобразователи пригодны для контроля большинства органических соединений (паров), но непригодны для анализа смесей, содержащих O_2 , CO , CO_2 , H_2O и т. д. Минимальная чувствительность составляет 10^{-8} – 10^{-11} г/л. Для веществ, имеющих более высокий потенциал ионизации, чем у аргона, используют гелиевые или неоновые преобразователи.

В *газоразрядных радиочастотных преобразователях* используется свойство газа при низком давлении возбуждаться радиочастотным полем и светиться. Изменение световой эмиссии фиксируется фотоэлектрическими методами, а изменение проводимости – электрическими.

В *фотоионизационных преобразователях* возбуждение газа-носителя осуществляется за счет коронного разряда между электродами, к которым приложено поверхностное напряжение. Возбужденные атомы газа-носителя излучают фотоны, ионизирующие исследуемый газ. Выходной величиной является ток между коллекторными электродами, который характеризует состав исследуемого газа.

В *преобразователях с термоэлектронной эмиссией* ионизация исследуемого газа осуществляется электронами, испускаемыми нагретой проволокой. В качестве газа-носителя используется гелий, так как у него высокий потенциал ионизации.

Принцип действия *пламенно-ионизационных преобразователей* основан на эффекте ионизации молекул органических соединений в пламени водорода. Над пламенем расположена термопара, контролирующая температуру исследуемого вещества. При введении в газ-носитель углеводородов температура пламени возрастает, что изменяет ЭДС термопары.

Термохимические преобразователи предназначены для контроля горючих газов. В них используется температурный эффект окисления газов в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов используют платиновые нити, которые накаляются до температуры $+600 \dots +900$ °С. Проходящий через камеру газ при сгорании вызывает изменение температуры нити, а значит и ее сопротивление. Для измерения применяют мостовые схемы, а в качестве газа-носителя – воздух.

Катарометры – преобразователи, основанные на различной теплопроводности газов. Чувствительный элемент представляет собой нагреваемый терморезистор. В настоящее время для химического анализа различных жидкостей и газов все чаще применяют химические сенсоры различного назначения и конструкции (см. параграф 12.2).

Электрические *измерения механических величин* включают в себя контроль целого спектра физических параметров объектов (перемещение, давление, плотность, толщина, деформация и др.), а также величин, которые могут быть преобразованы в механические и измерены электрическими методами с использованием различного рода преобразователей.

Реостатным преобразователем называется реостат, движок которого перемещается в соответствии со значением измеряемой неэлектрической величины.

Реостатные преобразователи применяют с механическими приборами (поплачковыми уровнемерами, расходомерами, дифференциальными манометрами) и обычно включают в потенциометрические, мостовые или генераторные схемы.

Тензорезистор – резистор, сопротивление которого изменяется в зависимости от его деформации.

С помощью тензорезисторов можно измерять деформации механически связанных с ними элементов. Тензорезистор является основной составной частью тензодатчиков, применяющихся для косвенного измерения силы, давления, веса, механических напряжений, крутящих моментов и пр. В основе работы тензорезисторов лежит свойство материалов изменять свое электрическое сопротивление под действием приложенной к ним силы.

В настоящее время имеют распространение *проволочные, фольговые* и *полупроводниковые* тензорезисторы. Полупроводниковые тензорезисторы, имеющие очень высокие коэффициенты тензочувствительности, используются при измерении малых деформаций, а также в качестве чувствительных элементов в различных преобразователях механических величин.

Индуктивный преобразователь – преобразователь механического

перемещения в изменение индуктивности.

Принцип действия основан на изменении индуктивности обмотки электромагнитного дросселя в зависимости от перемещения одной из подвижных частей: якоря, сердечника и др. Простейшим индуктивным преобразователем является катушка с изменяющимся воздушным зазором. Его работа основана на изменении магнитного сопротивления магнитопровода путем изменения длины воздушного зазора. Достоинствами преобразователя являются простота и надежность, недостатками – малая чувствительность, зависимость индуктивного сопротивления от частоты тока.

Емкостные преобразователи – устройства, содержащие не менее двух поверхностей, между которыми действует электрическое поле (электростатические преобразователи). Основным элементом в этих преобразователях является конденсатор переменной емкости с двумя или несколькими электродами, изменяемой входным измерительным сигналом. К емкостным преобразователям близки по своим характеристикам полупроводниковые диоды, в которых используется зависимость так называемой барьерной емкости от обратного напряжения. Такие преобразователи применяются в качестве элементов с электрически управляемой емкостью и называются *варикапами*.

Емкостные преобразователи используются в качестве уровнемеров, толщиномеров, для измерения влажности материалов, в качестве динамометров – приборов для измерения давления сил, кручения вала, вибраций, ускорений, в научных исследованиях и т. д. Наблюдается также тенденция к применению емкостных преобразователей для всех измерений, проводимых в области сверхнизких температур.

Пьезоэлектрические преобразователи – это устройства, использующие пьезоэлектрический эффект в кристаллах, керамике или пленках и преобразующие механическую энергию в электрическую и наоборот.

Пьезоэффект был открыт в 1880 г. (французскими учеными, братьями Пьером и Полем Кюри) на кварце и наблюдается в анизотропных диэлектриках, преимущественно в кристаллах некоторых веществ, обладающих определенной, достаточно низкой симметрией. Пьезоэффектом могут обладать кристаллы, не имеющие центра симметрии, а имеющие так называемые полярные направления (оси), а также некоторые поликристаллические диэлектрики с упорядоченной структурой (керамические материалы и полимеры). Диэлектрики, обладающие пьезоэффектом, называют *пьезоэлектриками*.

Исходя из физического принципа действия все пьезоэлектрические

преобразователи делятся на три группы:

1. Преобразователи, использующие *прямой пьезоэффект* и применяемые в приборах для измерения параметров механических процессов: силы, акустического и быстропеременного давления, линейных и угловых ускорений, а также вибрации, ударов.

2. Преобразователи, использующие *обратный пьезоэффект* и применяемые в качестве излучателей ультразвука в гидроакустике и дефектоскопии, преобразователей напряжения в перемещение (пьезодвигатели и пьезореле), для юстировки зеркал оптических приборов и исполнительных элементов систем автоматики.

3. Преобразователи параметрического типа, использующие одновременно прямой и обратный пьезоэффекты, – *пьезоэлектрические резонаторы*, наиболее эффективно излучающие и принимающие энергию на фиксированной резонансной частоте. Пьезорезонаторы применяются в полосовых фильтрах, линиях задержки, преобразователях перемещения или присоединенной массы в частоту для датчиков уровня, плотности и др.

Достоинствами пьезоэлектрических преобразователей являются высокая линейность характеристик, широкие динамические и частотные диапазоны, простота конструкции и высокая надежность при эксплуатации.

Фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) – устройства, преобразующие оптическое изображение в электрический сигнал.

Классификация фотоэлектрических преобразователей приведена на рисунке 11.7.



Рисунок 11.7 – Классификация ФЭП

В ФЭП с *внешним фотоэффектом* получение электронного изображения получается за счет различной яркости света, отражаемого от поверхности изображения, что используется в факсах, сканерах, ксероксах.

В ФЭП с *внутренним фотоэффектом* происходит изменение электрической проводимости некоторых материалов под действием светового потока.

В ФЭП *мгновенного действия* при преобразовании оптического изображения в электрический сигнал используется световая энергия, воздействующая на элемент изображения только в течение интервала времени считывания информации с элемента изображения (факсы, сканеры).

В ФЭП с *накоплением заряда* при преобразовании оптического изображения в электрический сигнал световая энергия, облучающая элементы изображения в течение кадра, накапливается на элементах в виде электрических зарядов и считывается с них во время воздействия на элемент изображения электронного развертывающего луча (большинство передающих телевизионных трубок – трубки с накоплением заряда).

Ионизационными называются преобразователи, преобразующие интенсивность радиоактивного излучения в электрическую величину.

Наибольшее применение нашли ионизационные камеры, газоразрядные счетчики, сцинтилляционные и полупроводниковые детекторы. Измерительные приборы с ионизационными преобразователями могут использовать в своей работе либо меченые атомы, либо источники ядерного излучения. Приборы с мечеными атомами служат для изучения поведения веществ и тел в различных физических, химических и физиологических процессах. Их применение основано на том, что радиоактивные изотопы элементов идентичны стабильным изотопам. Радиоактивные изотопы добавляются к стабильным и участвуют в процессе наряду со стабильными. Местонахождение и количество радиоактивных изотопов определяются с помощью ионизационных преобразователей.

Приборы с источниками излучения служат для измерения незлектрических величин, таких как толщина материала, уровень жидкости, расход жидкости и пр. В этих приборах используется зависимость интенсивности излучения от измеряемой величины.

Благодаря большой проникающей способности излучения прибо-

ры могут применяться в тех случаях, когда объект измерения находится в тяжелых эксплуатационных условиях (высокие температуры и давление, агрессивная среда и т. п.). Отрицательной особенностью приборов является токсичность излучения. Однако разработка и использование высокочувствительных детекторов (сцинтилляционных и полупроводниковых) и снижение интенсивности рабочего излучения делают ионизационные приборы практически безопасными.

11.6. Измерение магнитных свойств материалов

Материалы характеризуются различными магнитными свойствами.

Магнитная проницаемость – физическая величина, характеризующая связь между магнитной индукцией и магнитным полем в веществе.

Различные материалы по-разному ведут себя в магнитном поле, а значит, имеют различную магнитную проницаемость:

- *Диамагнетики* – вещества, имеющие магнитную проницаемость меньше 1. Подавляющее большинство веществ являются диамагнетиками.

- *Парамагнетики* – вещества, имеющие магнитную проницаемость больше 1.

- *Ферромагнетики* – вещества, имеющие магнитную проницаемость много больше чем 1, которая создается спонтанной намагниченностью доменов, хаотически ориентированных в пространстве.

- *Ферримагнетики* – вещества, имеющие магнитную проницаемость много больше чем 1, которая создается спонтанной намагниченностью кристаллических решеток, попарно антипараллельно ориентированных в пространстве. При этом суммарный магнитный момент не равен нулю.

- *Антиферромагнетики* – вещества, имеющие магнитную проницаемость немного больше чем 1, которая создается спонтанной намагниченностью кристаллических решеток, попарно антипараллельно ориентированных в пространстве и скомпенсировавших друг друга.

Коэрцитивная сила (H_c) – напряженность магнитного поля, необходимая для полного размагничивания предварительно намагниченного до насыщения ферромагнетика.

При наличии корреляционных зависимостей между коэрцитивной силой и пластической деформацией по величине коэрцитивной силы можно вести контроль накопления повреждений в материале. Все эти

зависимости выводятся экспериментальным путем.

Остаточная намагниченность – намагниченность, которую имеет ферромагнитный материал при напряженности внешнего магнитного поля, равной нулю. Значение остаточной намагниченности – один из важнейших параметров, характеризующих постоянные магниты.

Магнитные потери – потери на перемагничивание ферромагнетиков. Они складываются из потерь на гистерезис, вихревые токи и магнитное последствие.

Потери на гистерезис обусловлены необратимыми процессами перемагничивания. Потери на гистерезис за один цикл перемагничивания (т. е. за один период изменения поля), отнесенные к единице объема вещества, определяются площадью статической петли гистерезиса.

Потери на вихревые токи. В проводящей среде за счет ЭДС самоиндукции, пропорциональной скорости изменения магнитного потока, возникают вихревые токи. Вихревые токи нагревают проводники, в которых они возникли. Это приводит к потерям энергии в магнитопроводах.

Потери на магнитное последствие обусловлены магнитной вязкостью – отставанием магнитной индукции от изменения напряженности магнитного поля. Одна из основных причин магнитного последствия – тепловая энергия, которая помогает слабо закрепленным доменным границам преодолевать энергетические барьеры, мешающие их свободному смещению при изменении поля.

Магнитометрия – совокупность методов измерения магнитных параметров вещества: векторов напряженности магнитного поля и магнитной индукции, а также характеристик магнитной структуры вещества (электронных оболочек атомов, магнитной доменной структуры и др.).

Объектом магнитометрии является вся совокупность материальных дискретных образований, обладающих массой покоя, – от электронов, атомов, молекул до конденсированных тел.

Инструментарий магнитометрии – магнитоизмерительные приборы, в совокупности которых главную роль играют магнитомеры.

Магнитомер – прибор для измерения модуля полного вектора магнитной индукции или его составляющих. По признаку физического явления, на котором основан принцип действия прибора, магнитометры подразделяются на индукционные, квантовые, магнитооптические и гальваномагнитные.

Индукционные магнитометры. Принцип действия индукционного магнитометра основан на явлении электромагнитной индукции. По

способу создания регистрируемого магнитного сигнала различают активные и пассивные индукционные магнитометры.

В приборах *активного типа* магнитный поток в катушке создают, подвергая ее внешним воздействиям. Большую группу активных магнитометров составляют *ферромодуляционные приборы*, катушка которых неподвижна, а магнитную проницаемость ее сердечника изменяют с помощью вспомогательного магнитного поля. Оно может быть постоянным или медленно изменяться с частотой в несколько герц. Вспомогательные поля высокой частоты применяют в приборах, названных феррозондами. *Феррозонд* – прибор для измерения напряженности магнитных полей и их градиентов. Феррозондам свойственна высокая чувствительность к магнитному полю (до 10^{-4} – 10^{-5} А/м).

Магнитометры *пассивного типа* предназначены для измерения магнитной индукции переменных и импульсных полей. С помощью ферромодуляционных и пассивных магнитометров проводят наземные и подводные измерения слабых полей, осуществляют неразрушающий контроль материалов. Магнитные параметры материалов измеряют магнитометрами с вращающейся и вибрирующей катушкой.

Квантовые магнитометры. *Квантовый магнитометр (тесламетр)* – прибор для измерения слабых магнитных полей, основанный на определении частоты квантового перехода парамагнитных частиц с одного зеемановского подуровня на другой, т. е. явлениях ЯМР, ЭПР и эффектах Ханле и Джозефсона.

Протонные *ЯМР-магнитометры*, реализующие свободную прецессию ядер, предназначены для измерения слабых полей. Магнитометры с вынужденной прецессией ядер используют для измерения более сильных (0,01–2,5 Тл) полей.

ЭПР-магнитометры. При резонансном поглощении энергии электромагнитного излучения образцом, находящимся в постоянном магнитном поле, имеет место сверхтонкое взаимодействие ядер образца и его неспаренных электронов. Такому взаимодействию соответствует расщепление линий на спектре ЭПР. Энергия неспаренных электронов, совершающих переходы между энергетическими уровнями, характеризует напряженность локального магнитного поля ядер, т. е. намагниченность образца.

Магнитометры Ханле основаны на эффекте Ханле, состоящем в зависимости интенсивности от направления и в уменьшении степени поляризации света резонансной частоты рассеянного атомами магнетика, помещенного в слабое магнитное поле.

СКВИД – сверхпроводящий квантовый магнитометр, принцип действия которого основан на эффекте Джозефсона. По чувствитель-

ности он превосходит прочие магнитометры на 2–3 порядка. СКВИД применяют для измерения магнитных полей биологических объектов, измерения магнитной восприимчивости веществ. Основным недостатком СКВИД является необходимость охлаждения сверхпроводящего контура до уровня гелиевых или водородных температур.

Магнитооптические и гальваномагнитные магнитометры. Принцип действия *магнитооптических магнитометров* основан на изменении оптических свойств веществ под воздействием магнитного поля, т. е. на эффектах Фарадея, Керра, Зеемана, Ханле.

Эффект Фарадея (1845 г.) состоит во вращении плоскости поляризации линейно поляризованного света при прохождении его через вещество, помещенное в магнитное поле.

Эффект Керра (1875 г.) – магнитооптический эффект, состоящий в том, что плоско поляризованный свет, отражаясь от намагниченного ферромагнетика, становится электрически поляризованным.

Эффект Зеемана (1896 г.) – расщепление уровней энергии и спектральных линий атома и других атомных систем в магнитном поле.

Магнитооптические магнитометры применяют в лабораторных исследованиях для измерения магнитной индукции слабых, средних и сильных магнитных полей (постоянных и переменных).

Гальваномагнитные магнитометры регистрируют эффекты, возникающие при одновременном воздействии на полупроводник электрического и магнитного полей, т. е. эффекта Холла (см. параграф 11.3) и магниторезистивного эффекта.

Магниторезистивный эффект, или *магнетосопротивление*, – изменение электрического сопротивления проводника под действием магнитного поля, вызванное искривлением в магнитном поле траекторий носителей заряда.

Для измерения магнитной индукции постоянных, переменных и импульсных полей применяют магнитометры с измерительными преобразователями на основе эффекта Холла. Тесламетры Холла применяют для контроля магнитных систем в электроизмерительных и электронных приборах. Магниторезистивные тесламетры используют для измерения сильных полей (более 1–2 Тл), в которых зависимость электрического сопротивления от магнитной индукции линейна.

Из совокупности магнитометров, основанных на других принципах, можно выделить **магнитомеханические приборы**. Их принцип действия, основанный на силовом взаимодействии измеряемого магнитного поля и постоянного магнита, реализован в конструкциях кварцевых и крутильных магнитометров, магнитных весов, магнитных теодолитов, астатических магнитометров. На новых физических прин-

ципах основаны волоконно-оптические магнитострикционные приборы; магнитометры, использующие *магнитоупругие волны*, которые возникают в ферро- и антиферромагнетиках из-за связи между магнитными и упругими свойствами вещества; магнитометры с измерительными преобразователями в виде тонких ферромагнитных пленок.

Магнитные эталоны. Эталон – измерительное устройство, служащее для воспроизведения, хранения и передачи шкалы измерения или единицы измерения какой-либо величины. Эти эталоны обеспечивают единство магнитных измерений.

Наблюдение магнитной доменной структуры. Для экспериментального наблюдения магнитной доменной структуры используют метод магнитной суспензии, электронную микроскопию и магнитную нейтронометрию (нейтронографию).

Метод магнитной суспензии предложен в 1931 г. белорусским академиком Н. С. Акуловым и независимо от него немецким физиком Ф. Биттером. Он состоит в визуализации границ доменов путем нанесения на полированную поверхность ферромагнитного образца коллоидного раствора ферромагнетика, например, магнитной жидкости. Коллоидные частицы концентрируются на границах доменов, обрисовывая их контуры, которые рассматривают с помощью микроскопа.

Методом *лоренцевой электронной микроскопии* изучают явления, порожденные силой Лоренца. Ее часть, обусловленная действием магнитного поля образца, искривляет траекторию электронов. Это позволяет идентифицировать поля магнитных доменов в тонких пленках. С помощью электронной микроскопии можно регистрировать динамику перемещения стенок магнитных доменов, например, в процессе перемангничивания тонких магнитных пленок.

Магнитная нейтронография – метод исследования магнитной структуры кристаллов в процессе упругого когерентного рассеяния образцом медленных нейтронов, длина волны которых имеет порядок межатомных расстояний в кристалле ($\lambda \sim 10^{-1}$ нм). Наличие у нейтронов магнитного момента приводит к тому, что наряду с рассеянием на атомных ядрах происходит так называемое магнитное рассеяние нейтронов, возникающее из-за взаимодействия магнитных моментов нейтрона и электронной оболочки атома.

11.7. Электрические и магнитные методы контроля состава и свойств материалов. Устройства и методы неразрушающего контроля

Неразрушающий контроль (НК) – определение параметров и свойств объекта, при котором не нарушается его целостность. Неразрушающий контроль широко применяется при создании и эксплуатации качественных компонентов, изделий и конструкций, а также эксплуатации опасных объектов различных отраслей промышленности, позволяет получить полную информацию о дефектах, структуре, температуре и других параметрах объектов на расстоянии, без организации каких-либо специальных условий.

В основе НК лежат физические процессы взаимодействия различных полей, излучений или веществ с объектами контроля. По этому признаку выделяют девять основных видов НК: магнитный, электрический, вихретоковый, радиоволновой, тепловой, оптический, радиационный, акустический, проникающими веществами. Каждый из этих видов осуществляется многими методами контроля, которые классифицируют по характеру взаимодействия физических полей с контролируемым объектом, по первичному информативному параметру и по способу получения информации.

Средства неразрушающего контроля распределяются по следующим направлениям:

1. *Дефектоскопия* – обнаружение дефектов типа нарушений сплошности (трещин, раковин, расслоений и т. д.). Дефектоскопия включает разработку методов и аппаратуру (дефектоскопы и др.), составление методик контроля, обработку показаний дефектоскопов. *Дефектоскоп* – ультразвуковой прибор, применяемый для поиска дефектов сварочных швов, а также обнаружения дефектов в соединениях различных металлических и неметаллических изделий.

2. *Контроль геометрических характеристик* (наружных и внутренних диаметров, толщины стенок, покрытий и слоев, степени износа, ширины и длины изделий и т. д.). Для контроля геометрических характеристик используются *толщиномеры*. По принципу действия толщиномеры подразделяются на ультразвуковые (на основе эхoимпульсного метода) и вихретоковые (на основе вихретокового фазового, вихретокового параметрического, импульсного индукционного принципов измерения).

3. *Определение физико-механических и физико-химических характеристик* (электрических, магнитных и структурных параметров, отклонений от заданного химического состава, твердости, пластичности, качества упрочненных слоев, содержания и распределения ферритной фазы и т. п.).

4. *Техническое диагностирование* – определение технического со-

стояния объекта в период эксплуатации.

Выбор метода и прибора неразрушающего контроля для решения задач дефектоскопии, толщинометрии, структуроскопии и технического диагностирования зависит от параметров контролируемого объекта и условий его обследования.

5. *Вибродиагностика* – наиболее простой и информативный метод неразрушающего контроля для оценки состояния объекта.

6. *Визуальный и измерительный методы*, в том числе с использованием жестких и гибких *видеоэндоскопов*. Данные методы позволяют выявить поверхностные дефекты как на наружных поверхностях, так и во внутренних полостях изделий и измерить их параметры. Для осмотра внутренних поверхностей, глубоких полостей и труднодоступных мест применяют специальные трубки с призмами и миниатюрными осветителями (диоптрийные трубки), телевизионные трубки и лазеры. Минимальный размер дефектов, обнаруживаемых невооруженным глазом, составляет 0,1–0,2 мм, а при использовании оптических систем – десятки микрон.

При *неразрушающем контроле методом проникающих веществ* используется явление капиллярного проникновения в полость дефектов объекта хорошо смачивающих веществ. Данный метод неразрушающего контроля делится на *капиллярные методы* (в основе лежит капиллярное явление проникновения индикаторной жидкости в полость дефекта) и *течеискания* (используется для обнаружения различных сквозных дефектов).

Капиллярные методы контроля подразделяются на виды. В зависимости от типа проникающего вещества выделяют:

- *Метод проникающих растворов* – жидкостный метод капиллярного неразрушающего контроля, основанный на использовании в качестве проникающего вещества жидкого индикаторного раствора.

- *Метод фильтрующихся суспензий* – жидкостный метод капиллярного неразрушающего контроля, основанный на использовании в качестве жидкого проникающего вещества индикаторной суспензии, которая образует индикаторный рисунок из отфильтрованных частиц дисперсной фазы.

В зависимости от способа выявления индикаторного рисунка капиллярные методы подразделяют на следующие:

- *Люминесцентный*, основанный на регистрации контраста люминесцирующего в длинноволновом УФ-излучении видимого индикаторного рисунка на фоне поверхности объекта контроля.

- *Цветной*, основанный на регистрации контраста цветного в ви-

димом излучении индикаторного рисунка на фоне поверхности объекта контроля.

- *Люминесцентно-цветной*, основанный на регистрации контраста цветного или люминесцирующего индикаторного рисунка на фоне поверхности объекта контроля в видимом или длинноволновом УФ-излучении.

- *Яркостный*, основанный на регистрации контраста в видимом излучении ахроматического рисунка на фоне поверхности объекта контроля.

Существуют *комбинированные методы* капиллярного контроля, которые сочетают два или более различных по физической сущности методов контроля, один из которых обязательно жидкостный. Комбинированные капиллярные методы контроля подразделяют в зависимости от характера физических полей (излучений) и особенностей их взаимодействия с контролируемым объектом.

Капиллярно-электростатический метод основан на обнаружении индикаторного рисунка, образованного скоплением электрически заряженных частиц у поверхностной или сквозной несплошности неэлектропроводящего объекта, заполненного ионогенным пенетрантом (жидкой средой).

Капиллярно-электроиндуктивный метод основан на электроиндуктивном обнаружении электропроводящего индикаторного пенетранта в поверхностных и сквозных несплошностях неэлектропроводящего объекта.

Капиллярно-магнитопорошковый метод основан на обнаружении комплексного индикаторного рисунка, образованного пенетрантом и ферромагнитным порошком, при контроле намагниченного объекта.

Жидкостный капиллярно-радиационный метод изучения основан на регистрации ионизирующего излучения соответствующего пенетранта в поверхностных и сквозных несплошностях, а *капиллярно-радиационный метод поглощения* — на регистрации поглощения ионизирующего излучения соответствующим пенетрантом в поверхностных и сквозных несплошностях объекта контроля.

Неразрушающий контроль оптическим методом реализуется на основе изменения параметров оптического излучения (поглощение, отражение, рассеивание, дисперсия, поляризация и другие оптические эффекты). Данный метод неразрушающего контроля применяется при обнаружении поверхностных дефектов и контроле состояния поверхностей, измерениях геометрических параметров объекта.

Неразрушающий контроль радиационным методом реализуется на основе явлений проникающего ионизирующего излучения. Кон-

троль в зависимости от природы излучения может быть рентгеновский, β -, γ -контроль, нейтронный. Применение неразрушающего контроля радиационным методом возможно для объектов, состоящих из различных материалов. Радиационные методы неразрушающего контроля находят широкое применение в дефектоскопии, при измерении структурных и геометрических особенностей материалов.

Неразрушающий контроль радиоволновым методом фиксирует изменение определенных параметров электромагнитных волн, которые взаимодействуют с исследуемым объектом. Применяется данный метод для контроля изделий, радиоволны в материале которых затухают не сильно: диэлектрики (стекловолокно, пластмассы, керамика), полупроводники, магнитодиэлектрики (ферриты), тонкостенные металлические материалы.

Неразрушающий контроль акустическим методом основан на изменении параметров так называемых упругих волн, которые возникают или возбуждаются в объекте. Этот метод широко применяется для неразрушающего контроля всех материалов, проводящих акустические волны.

Посредством акустических методов неразрушающего контроля измеряют толщину стенок изделий, выявляют разнообразные неоднородности структуры и дефекты, определяют геометрические характеристики. Основными методами являются следующие: эхометод, теневой, резонансный, велосимметрический (собственно ультразвуковые методы), импедансный и метод свободных колебаний (акустические методы).

Ультразвуковая дефектоскопия является одним из наиболее универсальных методов неразрушающего контроля. Наиболее распространенный *эхометод* основан на послышке в изделие коротких импульсов ультразвуковых колебаний и регистрации интенсивности и времени прихода эхосигналов, отраженных от дефектов. Для контроля изделия датчик эходефектоскопа сканирует его поверхность. Метод позволяет обнаруживать поверхностные и глубинные дефекты с различной ориентировкой. Эхосигналы можно наблюдать на экране осциллоскопа или регистрировать самозаписывающим прибором. Чувствительность эхометода весьма высока: в оптимальных условиях контроля на частоте 2–4 МГц можно обнаруживать дефекты, отражающая поверхность которых имеет площадь около 1 мм².

При *теновом методе* ультразвуковые колебания, встретив на своем пути дефект, отражаются в обратном направлении. О наличии дефекта судят по уменьшению энергии ультразвуковых колебаний или изменению фазы ультразвуковых колебаний, огибающих дефект.

Резонансный метод основан на определении собственных резонансных частот упругих колебаний (частотой 1–10 МГц) при возбуждении их в изделии. Этим методом измеряют толщину стенок изделий. При возможности измерения с одной стороны точность измерения составляет около 1%.

Велосиметрический метод эходефектоскопии основан на измерении изменения скорости распространения упругих волн в зоне расположения дефектов в многослойных конструкциях; используется для обнаружения зон нарушения сцепления между слоями металла.

Импедансный метод основан на измерении механического сопротивления (импеданса) изделия датчиком, сканирующим поверхность и возбуждающим в изделии упругие колебания звуковой частоты. Этим методом можно выявлять дефекты в соединениях материалов. Обнаруживаемые дефекты площадью от 15 мм² и более отмечаются сигнализатором и могут записываться автоматически.

Метод свободных колебаний основан на анализе спектра свободных колебаний контролируемого изделия, возбужденного ударом; применяется для обнаружения зон нарушения соединений между элементами в многослойных конструкциях значительной толщины.

К методам НК, не требующим сканирования контролируемых объектов, относятся *ультразвуковая голография* и *голографическая интерферометрия*. Возможность реализации голографии в ультразвуке базируется на свойстве когерентности ультразвуковых колебаний, получаемых с помощью обычных ультразвуковых излучателей. Метод голографической интерферометрии основан на том, что восстановленное с голограммы изображение полностью совпадает с реальным объектом.

Неразрушающий контроль магнитным методом основан на взаимодействии магнитного поля с подконтрольным объектом.

Поверхностные дефекты типа волосовин, трещин, непроваров в изделиях выявляют в основном *магнитопорошковым* или *магнитoluminesцентным* методами, используя специальные порошки, суспензии и пасты, которые наносят на предварительно намагниченные объекты контроля, и затем рассматривая картину их распределения на поверхности. Поле рассеяния можно фиксировать на магнитной ленте, которую накладывают на исследуемый участок намагниченного изделия (*магнитографический метод*). Используют также феррозонды, которые при движении по изделию в месте дефекта фиксируют изменения импульса тока, регистрирующиеся на экране осциллоскопа (*феррозондовый метод*). Феррозондовый метод наиболее целесообразен для обнаружения дефектов на глубине до 10 мм и в отдельных

случаях до 20 мм в изделиях правильной формы. Он позволяет полностью автоматизировать контроль и разбраковку. Намагничивание изделий производится магнитными дефектоскопами, создающими магнитные поля достаточной напряженности. После проведения контроля изделия тщательно размагничивают.

Методы магнитной дефектоскопии применяют для исследования структуры материалов (*магнитная структурометрия*) и измерения толщины (*магнитная толщинометрия*). Магнитная структурометрия основана на определении основных магнитных характеристик материала (коэрцитивной силы, индукции, остаточной намагниченности, магнитной проницаемости). Магнитную структурометрию применяют для определения структурных составляющих материала, обладающих магнитными характеристиками.

Неразрушающий контроль электрическим методом основан на взаимодействии электрического поля с подконтрольным объектом и широко применяется для контроля как проводящих, так и диэлектрических материалов.

Термоэлектрическая дефектоскопия основана на измерении термо-ЭДС, возникающей в замкнутой цепи при нагреве места контакта двух разнородных материалов. *Трибоэлектрическая дефектоскопия* основана на измерении ЭДС, возникающей при трении разнородных материалов. Измеряя разность потенциалов между эталонными и испытуемыми материалами, можно различить марки некоторых сплавов. *Электростатическая дефектоскопия* основана на использовании электростатического поля, в которое помещают изделие. Для обнаружения поверхностных трещин в изделиях их опыляют тонким порошком мела из пульверизатора с эбонитовым наконечником (*порошковый метод*). При этом частицы мела получают положительный заряд. В результате неоднородности электростатического поля частицы мела скапливаются у края трещин.

При **неразрушающем контроле методом скоростной видеосъемки** применяются скоростные видеокамеры с возможностью произведения видеосъемки со скоростью 150 000 кадров в секунду. Применение неразрушающего контроля методом скоростной видеосъемки позволяет отслеживать правильность и порядок функционирования быстродействующего оборудования, анализировать его производительность, уменьшить стоимость обслуживания.

С помощью **вихретоковых методов неразрушающего контроля** определяют микротрещины различных соединений и поверхностей. Применяются они для анализа качества электропроводящих материалов. Преимущество вихретоковых методов – универсальность и функ-

циональность.

Тепловые методы неразрушающего контроля основаны на регистрации ИК-излучения, исходящего с поверхности нагретого тела, или его теплового поля приемниками различного типа. *Инфракрасной дефектоскопией* контролируют изделия, нагревающиеся в процессе работы. Дефектные участки в изделии изменяют тепловой поток. Поток ИК-излучения пропускают через изделие и регистрируют его распределение теплочувствительным приемником. Достоинствами теплового контроля являются дистанционность, высокая скорость обработки информации, высокая производительность испытаний, высокое линейное разрешение.

Различают пассивный и активный тепловой неразрушающий контроль (ТНК). *Пассивный* ТНК не нуждается во внешнем источнике теплового воздействия. *Активный* ТНК предполагает нагрев объекта внешними источниками энергии. В методе активного ТНК можно выделить три основных направления развития: тепловая дефектоскопия, тепловая дефектометрия и тепловая томография.

Тепловая дефектоскопия состоит в определении факта наличия дефекта и его расположения в объекте контроля (в настоящее время это наиболее разработанное направление). *Тепловая дефектометрия* – направление активного ТНК, представляющее методы и средства количественной оценки глубины залегания дефектов, их толщины и поперечных размеров. *Тепловая томография* является последующим развитием тепловой дефектоскопии и состоит в послойном синтезе внутренней структуры объекта контроля на основе использования методов проективной компьютерной томографии. Неоднородность строения материалов можно исследовать также методом *ультрафиолетовой дефектоскопии*.

Рентгенодефектоскопия основана на поглощении рентгеновских лучей, которое зависит от плотности среды и атомного номера элементов, образующих материал среды. Метод более эффективен при использовании электронно-оптических преобразователей. Применение рентгенодефектоскопии эффективно для деталей сравнительно небольшой толщины (80–250 мм). Для этого используют промышленные рентгеновские установки с энергией излучения от 5–10 до 200–400 кэВ ($1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$). Изделия большой толщины (до 500 мм) просвечивают сверхжестким электромагнитным излучением с энергией в десятки мегавольт, получаемым в бетатроне.

Гамма-дефектоскопия имеет те же физические основы, что и рентгенодефектоскопия, но использует излучение γ -лучей, испускаемых искусственными радиоактивными изотопами различных металлов (ко-

бальта, иридия, европия и др.). Этот метод имеет существенные преимущества перед рентгенодефектоскопией: аппаратура для γ -дефектоскопии сравнительно проста, источник излучения компактный, что позволяет обследовать труднодоступные участки изделий. Этим методом можно пользоваться также в полевых условиях.

Тема 12. ЭЛЕКТРОННЫЕ ДАТЧИКИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА (ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ)

12.1. Классификация датчиков

Датчики (сенсоры) позволяют получать, регистрировать, обрабатывать и передавать информацию о состоянии различных систем (физическом строении, химическом составе, форме, положении и динамике исследуемой системы).

Существуют различные типы датчиков. Принципы их действия базируются на определенных физических или химических явлениях и свойствах, например, широко известны температурные датчики, датчики уровня радиации и др.

Успехи в таких областях, как лазерная физика, физика твердого тела, микроэлектроника, интернет-технологии, материаловедение, квантовая электроника и интегральная оптика, привели к развитию нового направления в разработке датчиков – *химических сенсоров*.

Энергетические свойства входных величин датчиков позволяют разделить их по *виду входных величин* на активные и пассивные. В *активных* датчиках входные величины имеют энергетическую природу (напряжение, сила и т. д.), в *пассивных* же входные величины имеют неэнергетический характер (электрические – емкость, сопротивление и др.).

По *числу воспринимаемых и преобразуемых величин* можно выделить *одномерные* датчики, оперирующие с одной величиной, и *n-мерные (многомерные)* датчики, воспринимающие несколько входных величин. При этом многомерные сенсоры могут иметь общие элементы и поэтому быть проще совокупности одномерных датчиков, воспринимающих столько же величин.

По *числу выполняемых (измерительных) функций* различают одnofункциональные и многофункциональные датчики. *Многофункциональные* датчики могут помимо основной функции (восприятие величины и формирование измерительного сигнала) выполнять ряд дополнительных функций. Их иногда называют интеллектуальными. К таким датчикам, в принципе, можно отнести *аналоговые* и *цифровые* датчики с суммированием сигналов, перестраиваемыми адаптивными

режимами работы и параметрами, аналого-цифровым преобразованием, метрологическим обслуживанием и датчики со встроенными микропроцессорами.

К дополнительным функциям многофункциональных сенсоров можно отнести операции обработки данных и фильтрацию, а также коррекцию погрешностей, хранение сигналов, преобразование поля сигнала в изображение, защиту от влияния помех и др.

По числу преобразований энергии и вещества датчики можно разделить на *одноступенчатые* и *многоступенчатые*.

По *технологии изготовления* выделяют *элементные* сенсоры, изготавливаемые из набора отдельных элементов, и *интегральные*, в которых все составные элементы датчика изготавливаются одновременно по интегральной технологии.

Особо выделяются биологические датчики, в которых в качестве чувствительных элементов используется рецепторная часть биологических органов чувств, ферменты и другие вещества, а также электронная часть, формирующая измерительные сигналы.

По *взаимодействию с источниками информации* различают *контактные* и *бесконтактные* (дистанционного действия) датчики.

По *виду измерительных сигналов* датчики подразделяются на *аналоговые* и *цифровые*. Для анализа работы аналоговых и цифровых датчиков должен быть использован соответствующий виду анализируемых сигналов математический аппарат.

К современным датчикам предъявляются следующие *основные требования*: высокие качественные характеристики (чувствительность, точность, линейность, воспроизводимость показаний, скорость отклика, взаимозаменяемость, отсутствие гистерезиса и большое отношение сигнал – шум), высокая надежность (длительный срок службы, устойчивость к внешней среде, безотказность в работе), технологичность (малые габариты и масса, простота конструкции, интегральное исполнение, низкая себестоимость).

К *временным характеристикам* сенсоров относятся следующие: время отклика, время жизни и время регенерации.

Время отклика необходимо для возникновения равновесия между анализируемым образцом и рецепторным слоем. *Время жизни* – это срок воспроизводимой работы сенсора, он ограничен деградацией рецепторного слоя. *Время регенерации* – это время, которое требуется для восстановления работоспособности распознающего элемента.

Для непрерывного мониторинга часто требуется изготавливать сенсоры с проточными ячейками или зондами, которые вносятся в поток анализируемого вещества. Такие сенсоры особенно необходимы для контроля на производстве и мониторинга окружающей среды; их проекти-

рование представляет собой сложную инженерно-техническую работу.

12.2. Химические датчики (сенсоры)

К настоящему времени разработано огромное количество самых разнообразных химических сенсоров. *Химические сенсоры* представляют собой датчики, у которых два типа преобразователей – химический и физический – находятся в тесном контакте между собой.

Химический преобразователь состоит из слоя чувствительного материала, который формирует селективный отклик на определяемый компонент: он способен отражать присутствие определяемого компонента и изменение его содержания.

Физический преобразователь (транзьюсер) преобразует энергию, которая возникает в ходе реакции селективного слоя с определяемым компонентом, в электрический или световой сигнал. Этот сигнал затем измеряется с помощью светочувствительного и (или) электронного устройства.

Химические сенсоры могут работать на принципах *химических реакций* и на *физических принципах*. В первом случае аналитический сигнал обусловлен химическим взаимодействием определяемого компонента с чувствительным слоем, который выполняет функцию преобразователя. Во втором случае измеряется физический параметр (коэффициент поглощения или отражения света, масса, проводимость и др.). Для повышения избирательности на входном устройстве перед химически чувствительным слоем размещаются мембраны, которые селективно пропускают частицы определяемого компонента (ионообменные, гидрофобные и другие пленки). При этом определяемое вещество диффундирует через полупроницаемую мембрану к тонкому слою селективного слоя, в котором формируется аналитический сигнал на компонент.

На основе химических сенсоров разрабатываются сенсорные анализаторы, которые представляют собой приборы для определения какого-либо вещества в заданном диапазоне его концентраций.

В зависимости от характера отклика (первичного сигнала), возникающего в чувствительном слое химических сенсоров, их подразделяют на следующие *типы*:

- электрохимические (потенциометрические, кулонометрические и др.);
- электрические (полупроводниковые на основе оксидов металлов и др.);

- магнитные (датчики Холла, магниторезистивные полупроводниковые элементы и др.);
- термометрические (термисторные);
- оптические (люминесцентные, спектрофотометрические и др.);
- биосенсоры (на основе различного биологического материала: ферментов, тканей, бактерий, антигенов, рецепторов и др.).

В *электрохимическом сенсоре* определяемый компонент реагирует с чувствительным слоем непосредственно на электроде или в объеме слоя раствора около электрода.

Потенциометрические сенсоры основаны на ионоселективных электродах, которые дают селективный отклик на присутствие определяемых ионов или молекул веществ в растворах. Аналитическим сигналом в них является потенциал, который образуется на поверхности твердого материала, помещенного в раствор, содержащий ионы, которые могут обмениваться с поверхностью. Величина потенциала связана с количеством ионов в растворе. Измерить поверхностный потенциал непосредственно невозможно, однако его можно измерить, используя соответствующую электрохимическую ячейку. Поверхность электрода содержит реагент, который химически и обратимо взаимодействует с аналитом. В потенциометрических сенсорах используются четыре типа мембран: стеклянные мембраны, мембраны из плохо растворимых неорганических солей, полимерные мембраны с иммобилизованным ионофором, мембраны с иммобилизованными в геле или химически связанными с гелем ферментами.

Из электропроводящих сенсоров наиболее значительный интерес представляют *амперометрические сенсоры*, основанные на применении химически модифицированных электродов с использованием полимерных материалов, тонким слоем нанесенных на поверхность электрода. Разработаны эти сенсоры для обнаружения никеля в кондитерских изделиях, шоколаде и прочих продуктах, отличающихся весьма разнообразным катионным составом.

Действие *кондуктометрических сенсоров* основано на измерении электропроводности растворов. В ряде случаев точность измерения ими выше других видов электрохимических сенсоров. Разработано несколько типов потенциометрических и амперометрических сенсоров аммиака на основе микроорганизмов.

Электрические сенсоры (ЭС). Принцип действия ЭС основан на изменении их электрической проводимости в присутствии молекул определяемого газа. Существуют подобные электрические сенсоры на O_2 , NO_x , H_2S , CO , H_2 , углеводороды, позволяющие определять их содержание на уровне 10–5%. Нижняя граница определяемых содержаний с использованием ЭС лежит в пределах 10^{-4} – $10^{-6}\%$, а в отдельных

случаях еще ниже.

Термисторные сенсоры представляют собой устройство для измерения изменений температуры. В основе их действия лежит явление уменьшения электрического сопротивления (приблизительно $4\text{--}7\%$ /°C) оксидов металлов (BaO, CaO, оксид переходного металла), сплавленных при высокой температуре. Термисторы полезны для измерения температур с точностью $\pm 0,005$ °C и могут быть использованы для определения малого количества теплоты, которое выделяется в ходе химической реакции. Известно *два типа* термисторных химических сенсоров (газовые и каталитические).

Один из принципов работы *газовых сенсоров* может быть основан на индивидуальных сигналах исследуемых газов при ионизации. Такой тип детекторов широко используется в современных газовых анализаторах, таких как хроматографы и масс-спектрометры, для высокоточного измерения концентраций газов. С другой стороны, это сенсоры, способные детектировать опасные для организма человека количества вредных газов в воздушной смеси. Такие газовые сенсоры смогут найти широкое практическое применение в экологическом мониторинге, мониторинге химических предприятий.

Каталитические газовые сенсоры широко используются для определения горючих газов (метана, этана, пропана, угарного газа и водорода) и паров (бензина, органических растворителей) в воздухе. В целях ускорить получение отклика используют катализаторы. К каталитическим газовым сенсорам относятся *пеллисторы*, которые применяют при температурах около +500 °C. Для газовых сенсоров характерен относительно быстрый отклик: результат можно получить уже через 20 с.

Действие *сенсора по теплопроводности* в отличие от термисторных и каталитических не связано с химическими реакциями, протекающими на поверхности сенсора (в основе их действия – измерение теплопроводности газов). Используются они в качестве детекторов газовой хроматографии и в качестве газовых сенсоров в промышленности.

Масс-чувствительные сенсоры основаны на использовании пьезоэлектрического эффекта. Сюда включают такие устройства, как поверхностные акустиковолновые сенсоры, основанные на использовании пьезоэлектрического эффекта и особенно полезные в качестве газовых сенсоров, например, для определения паров ртути.

12.3. Биосенсоры

Биосенсор – это устройство, в котором чувствительный слой со-

держит биологический материал: ферменты, ткани, бактерии, дрожжи, антигены (антитела), липосомы, органеллы, рецепторы, ДНК. Этот слой непосредственно реагирует на присутствие определяемого компонента и генерирует сигнал, зависящий от концентрации этого компонента. Для иллюстрации высокоселективных реакций, протекающих между биологическими молекулами, предложен механизм, получивший название «ключ-замок».

Конструктивно биосенсор аналогичен остальным видам химических сенсоров и состоит из двух преобразователей (биохимического и физического), находящихся в тесном контакте друг с другом. При этом биохимический преобразователь, или биотрансдюсер, выполняет функцию биологического элемента распознавания, преобразуя определяемый компонент, точнее, информацию о химических связях в физическое или химическое свойство или сигнал, а физический преобразователь позволяет зарегистрировать этот сигнал. Наличие в устройстве биоматериала с уникальными свойствами позволяет с высокой селективностью определять нужные соединения в сложной по составу смеси, не прибегая к дополнительным операциям, связанным с использованием других реагентов. В качестве трансдюсеров могут быть использованы электрохимические, спектроскопические, термические, пьезоэлектрические, на поверхностных акустических волнах и интегрально-оптические преобразователи.

Биосенсоры на основе ферментов. Ферментативный катализ обеспечивает биоселектирующими возможностями основную массу современных биосенсоров. Сопряжение ферментативно-каталитических и электрохимических реакций, происходящих на электропроводящих материалах, погруженных в раствор электролита, позволило разработать большое количество биосенсоров для определения глюкозы, аминокислот, молочного сахара, мочевины и других соединений. Для иммобилизации ферментов применяют органические полупроводники.

Иногда ферменты используются непосредственно в составе тканей организмов животных или растений. Преимущества использования тканей вместо очищенных ферментов состоит в том, что они существенно дешевле и содержащиеся в них ферменты находятся в естественном окружении, поэтому они дольше и надежнее работают.

Самое большое практическое значение ферментные электроды приобрели в медицине, где биосенсоры используются в датчиках для определения биологически важных соединений, концентрация которых в организме меньше 10^{-6} М (инсулин, иммуноглобулин, лидокаин, х-аспарагиназа и др.).

Клеточные биосенсоры. Одно из достижений биотехнологии и био-

инженерии связано с развитием методов включения живых клеток в полимеры и твердые носители различной природы и применением такого рода материалов для решения задач медицины, управляемого биосинтеза и анализа. Клеточные биосенсоры наряду с ферментными занимают лидирующие позиции по степени разработки и внедрения. В число достоинств таких биоиндикаторов входит способность проводить анализ с пространственным разрешением порядка размера клетки.

Для получения таких сенсоров используют клетки растений, животных, человека, микроорганизмов. В отличие от ферментов при использовании клеток не требуется дорогостоящих стадий очистки. Имеющиеся методы иммобилизации позволяют получить клетки, сохраняющие около 100% активности ферментов и способные функционировать достаточно длительные промежутки времени. При создании клеточных биосенсоров применяется метод иммобилизации клеток на материалах природного происхождения (желатин, агар, альгинат кальция, каррагенан) и в синтетические полимерные гели, например, криоиммобилизация при использовании низких температур. Для создания клеточных биосенсоров используются самые различные физические трансдьюсеры: электрохимические, кондуктометрические, оптические, акустические, калориметрические.

Применение клеточных биосенсоров достаточно многообразно. Созданы биосенсоры для селективного определения фенолов, молочной и аскорбиновой кислот, глюкозы, для экспресс-анализа качества воды и сточных вод, для анализа химического состава почвы, быстрого обнаружения токсичных веществ, возможности измерять концентрацию веществ в естественной среде, а не в пробе.

Относительное стандартное отклонение определяемой концентрации такими сенсорами не менее 10–12%, при этом нижняя граница определяемых содержаний достигает 10^{-10} – 10^{-15} моль/л.

Некоторые биосенсоры работают по принципу «да-нет», что приемлемо в случае определения присутствия ультрамалых количеств высокотоксичных веществ в объектах окружающей среды. Если определяемые компоненты находятся в сложной смеси, матрице или близки по своим свойствам, то при анализе используются хроматографические методы разделения.

Биомедицинские сенсоры можно разделить на физические и химические датчики. Физические датчики измеряют геометрические, механические, термические, гидродинамические и другие параметры. Из этого класса выделяют два специальных типа сенсоров: сенсоры для электрических явлений, обычно называемые электродами, или биоэлектродами, и оптические сенсоры. *Химические* сенсоры изме-

ряют концентрации разнообразных веществ.

Микроанализатор. В последнее время для миниатюризации систем аналитического контроля используются различные способы модифицирования электродов для придания им специфического отклика, что позволяет производить измерения *in vivo* (вживую) в тканях и даже в отдельных клетках. На основе модифицированного угольного волокна изготовлен ультрамикроэлектрод, позволяющий определять связанный никель в отдельных биологических клетках.

В настоящее время налажено промышленное производство тест-устройств на основе фермента холинэстеразы, предназначенных для контроля остаточных количеств фосфорорганических и карбаминатных пестицидов в продуктах питания и объектах окружающей среды с пределами обнаружения 0,05–30 мкг/л. Биосенсоры позволяют определять практически весь спектр токсикантов, исключая лишь диоксины и радиоактивные элементы.

В настоящее время разработаны и используются биочипы для выявления туберкулеза, разновидностей вируса гепатита С, биосенсор для определения соединений, токсичных для ДНК.

12.4. Оптические химические сенсоры

Оптические химические сенсоры являются одной из важнейших категорий химических сенсоров. В зависимости от типа оптических сенсоров их действие основано на следующих принципах:

- поглощение света (абсорбция);
- отражение первичного (падающего) светового потока;
- люминесценция.

При этом используются зависимости оптических свойств сред (коэффициентов преломления, отражения и др.) от концентраций определяемых веществ. Чаще всего оптические химические сенсоры классифицируются в зависимости от типа принципов их действия (датчик поглощения, датчик отражения, датчик люминесценции, комбинированный датчик и др.). В оптических химических сенсорах, работающих на физических принципах, аналитический сигнал обусловлен не химическим взаимодействием определяемого компонента с чувствительным слоем, который выполняет функцию преобразователя, а измеряемым физическим параметром – интенсивностью поглощения, отражения или люминесценции света и т. д.

Оптоволоконный сенсор обычно выполнен из кварцевого стекла, пластика или стекла и окружен оптическим изолятором – оболочкой,

имеющей более низкий показатель преломления, чем сердцевина. Пластиковые и стеклянные волокна гораздо дешевле, чем волокна из кварцевого стекла. На практике используют как одиночные оптические волокна, так и пучки из многих оптических волокон. Оптические волокна позволяют осуществить передачу оптических сигналов на очень большие расстояния и идеальны для тех случаев, когда объект анализа удален от исследователя. Их можно использовать в самых разнообразных оптических светочувствительных устройствах (проточные ячейки для непрерывного мониторинга, определения рН в живом организме).

Интегрально-оптические сенсоры являются наиболее перспективными среди оптических химических сенсоров. Принцип работы интегрально-оптических химических датчиков абсорбционного типа основан на регистрации изменения интенсивности лазерного излучения, распространяющегося через исследуемую газообразную или жидкую среду. Датчики на основе интегрально-оптических волноводов могут найти применение в биомедицинских, физико-химических и экологических исследованиях.

Оптические химические сенсоры обладают важными преимуществами: высокой чувствительностью, высокой скоростью отклика, возможностью бесконтактного обнаружения, высокой помехозащищенностью, нечувствительностью к электромагнитным и радиационным полям, способностью передавать аналитический сигнал без искажения на большие расстояния, удобством мультиплексирования сигналов, высокой плотностью передачи данных, стойкостью к вредным воздействиям окружающей среды, удобством применения интегральной технологии.

Основными недостатками оптических химических сенсоров являются достаточно высокая, хотя и селективная чувствительность к световым помехам, а также определенная подверженность влиянию температуры.

12.5. Интеллектуальные сенсорные системы («электронный нос» и «электронный язык»)

Решение задачи применения неспецифических (неселективных) сенсоров было заимствовано из биологии, в результате чего появились системы типа «электронный нос», «сенсоры вкуса» и «электронный язык». Они реализуют мультисенсорные системы на основе неселективных сенсоров с последующей обработкой результатов из-

мерений методом распознавания образов с применением, например, искусственных нейронных сетей.

Устройство сенсорных систем «электронный нос» и «электронный язык» основано на принципах организации биологических систем – массивов неселективных рецепторов – с последующим распознаванием образов нейронной сетью головного мозга человека. Их можно рассматривать как специальную ветвь развития искусственного интеллекта и «электронного мозга». Образное представление о работе «электронного языка» дано на рисунке 12.1.



Рисунок 12.1 – Образное изображение функционирования «электронного языка» при распознавании вкуса напитков

«*Электронный язык*» представляет собой аналитическое устройство для качественного и количественного анализа многокомпонентных растворов различной природы, состоящее из массива (набора) 6, 11 и 22 неспецифических химических сенсоров, обладающих перекрестной чувствительностью. Это означает, что каждый из них «запоминает» свой отклик на анализируемый объект, а все вместе они создают достаточно представительный его образ. Сложная программа, «обучившись» предварительно на эталонных объектах, позволяет сравнить результаты анализа с эталоном и выдать результат.

С помощью «электронного языка» можно наверняка и быстро выяснить, из какой рыбы (свежей или мороженой, морской или речной) сделан рыбный фарш, из каких яблок (красных или зеленых) приготовили детское пюре. Такое устройство с легкостью отличает разные сорта пива, вина, чая, кофе и соков, распознает минеральные воды. Система помогает решить и технически более трудную задачу – распознать различные сорта растительного масла (отличает рафинированное соевое масло от рафинированного подсолнечного и всего за несколько минут определяет, свежее масло или нет).

«*Электронным носом*» принято называть мультисенсорную систему распознавания компонентов газовых смесей. Это приборы, рабо-

тающие на различных физических принципах (проводимость, приращение массы, измерение емкостных зарядов, флуоресценция и др.), в частности, портативные анализаторы подвижности ионов, портативные газовые хроматографы. В отличие от традиционных сенсорных систем, требующих высокоселективных чувствительных элементов, «электронный нос» использует набор низкоселективных сенсоров.

Принцип работы прибора заключается в измерении электропроводности сенсоров при их взаимодействии с парами летучих веществ. В результате адсорбции молекул исследуемого вещества электропроводность чувствительных материалов сенсоров увеличивается. Каждый сенсор не является строго селективным по отношению к какому-либо газу. Однако величина отклика каждого сенсора из набора на разные газы должна быть индивидуальна. Математическая обработка данных сенсорного массива позволяет сформировать уникальный химический образ анализируемого вещества. Сенсорный массив обычно включает от 8 до 30 элементов. Уникальный образ запаха вещества образуется за счет использования отличающихся друг от друга чувствительных элементов сенсоров, изготовленных с применением нанотехнологий. Распознавание веществ производится после «обучения» прибора, которое осуществляется в результате записи отклика сенсорного массива при прокачке через него газа, содержащего пары индивидуального вещества. При последовательной прокачке через прибор паров различных веществ формируется библиотека откликов, хранящаяся в памяти вычислительного устройства, входящего в состав прибора. Распознавание осуществляется путем сравнения отклика от анализируемого газа с откликами от индивидуальных веществ, имеющихся в библиотеке откликов. В случае нахождения похожего отклика или комбинации откликов прибор выдает сигнал о наличии в анализируемом газе паров данного вещества или набора веществ. Чувствительность этого метода высока и позволяет определять очень низкие концентрации органических паров в воздухе.

Наносенсорная нейрореподобная система «электронный нос» относится к SMART-материалам («умным материалам») и предназначена для оказания помощи в решении многих проблем, связанных с обеспечением гарантий качества пищевых продуктов, в здравоохранении, при мониторинге объектов окружающей среды, в фармацевтике. Например, «электронный нос» был использован для оценки запаха нескольких марок кофейных зерен. После предварительного «обучения» с использованием профессиональных дегустаторов была продемонстрирована перспективность применения устройств данного типа не только для объективизации органолептических оценок, но и для выбора перспективных ароматов кофейной продукции.

Наиболее актуальные направления в модернизациях «электронного носа» связаны с уменьшением массогабаритных и энергетических характеристик приборов. Кроме миниатюризации следует отметить создание новых химических интерактивных материалов и новых технологий, улучшающих рабочие характеристики сенсоров по отношению к классам практически важных веществ. Развитие таких технологий будет способствовать сближению по выходным параметрам «электронного носа» с его биопрототипом – органом обоняния животных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Болотько, А. Ю.** Сенсорный анализ : курс лекций / А. Ю. Болотько. – Могилев : МГУП, 2004. – 47 с.
2. **Булатов, М. И.** Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – 5-е изд., перераб. – Л. : Химия, 1986. – 432 с.
3. **Гольдаде, В. А.** Физика конденсированного состояния / В. А. Гольдаде, Л. С. Пинчук ; под ред. Н. К. Мышкина. – Минск : Бел. наука, 2009. – 657с.
4. **Государственная** система обеспечения единства измерений : ГОСТ Р 8. 563-96. – Введ. 12.08.02. – М. : Госстандарт, 2002. – 11 с.
5. **Дуборасова, Т. Ю.** Сенсорный анализ пищевых продуктов. Дегаустация вин : учеб. пособие. / Т. Ю. Дуборасова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Дашков и К°, 2007. – 184 с.
6. **Зайдель, А. Н.** Элементарные оценки ошибок измерений : учеб. / А. Н. Зайдель. – 2-е изд. – М. : Наука, 1974. – 108 с.
7. **Зарапин, В. Г.** Электрофизические методы и приборы контроля качества продукции : тексты лекций / В. Г. Зарапин. – Минск : БГТУ, 2006. – 130 с.
8. **Карабанов, Н. Т.** Физико-химические основы хроматографического процесса : учеб. / Н. Т. Карабанов. – Н. Новгород : НГУ, 1994. – 123 с.
9. **Каттралл, Р. В.** Химические сенсоры : учеб. : [пер. с англ.] / Р. В. Каттралл. – М. : Науч. мир, 2000. – 187 с.
10. **Карубе, И.** Биосенсоры : основы и приложения : [пер. с англ.] / И. Карубе, Э. Тернер, Дж. М. Уилсон. – М. : Мир, 1992. – 275 с.

11. **Красников, В. В.** Спектральный люминесцентный анализ пищевых продуктов / В. В. Красников, Е. И. Тимошкин, А. В. Титкова. – М. : Агропромиздат, 1987. – 288 с.

12. **Криштафович, В. И.** Методы и техническое обеспечение контроля качества (продовольственные товары) : учеб. пособие / В. И. Криштафович, С. В. Колобов. – 2-е изд. – М. : Дашков и К°, 2007. – 124 с.

13. **Лисовская, Д. П.** Радиология пищевых продуктов : учеб. пособие для вузов / Д. П. Лисовская, Л. А. Галун, Г. С. Митюрин ; под общ. ред Д. П. Лисовской. – Гомель : Бел. торгово-экон. ун-т потребит. кооп., 2003. – 296 с.

14. **Новиков, Г. И.** Общая и экспериментальная химия : учеб. пособие / Г. И. Новиков, И. М. Жарский. – Минск : Современ. шк., 2007. – 832 с.

15. **Основы** аналитической химии : в 2 кн. / под ред. акад. Ю. А. Золотова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 2000. – Кн. 1 : Общие вопросы. Методы разделения. – 351 с.

16. **Основы** аналитической химии : в 2 кн. / под ред. акад. Ю. А. Золотова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 2000. – Кн. 2 : Методы химического анализа. – 494 с.

17. **Методологические** указания. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа. Основные положения : РД 50-674-88. – М. : Изд-во стандартов, 1989. – 8 с.

18. **Родина, Т. Г.** Сенсорный анализ продовольственных товаров : учеб. для вузов / Т. Г. Родина. – М. : Акад., 2004. – 208 с.

19. **Органолептический** анализ. Методы профильного анализа флейвора : СТБ ИСО 6554-2007. – Введ. 01.07.07. – Минск : Госстандарт, 2007. – 10 с.

20. **Физическая** энциклопедия / гл. ред. А. М. Прохоров. – М. : Большая Рос. энцикл., 1992. – Т. 4.

20. **Харитонов, Ю. Я.** Аналитическая химия. Аналитика : учеб. : в 2 кн. / Ю. Я. Харитонов. – М. : Высш. шк., 2001. – 559 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Общие сведения о методах и средствах исследования пищевых продуктов	5
Тема 1. Отбор и подготовка пробы к анализу	14
Тема 2. Погрешности анализа, обработка результатов измерений, методы оценки точности методик	23
2.1. Аналитический сигнал. Методы измерения	23
2.2. Погрешности анализа. Представление результатов анализа	26
2.3. Статистическая обработка результатов прямых равноточных наблюдений (определений)	33
2.4. Оценка грубых погрешностей (промахов)	38
Тема 3. Титриметрический анализ	39
3.1. Характеристика титриметрического метода. Кривые титрования	39
3.2. Классификация титриметрических методов анализа	42
3.3. Кислотно-основное титрование	45
3.4. Комплексонометрическое титрование	46
3.5. Окислительно-восстановительное титрование	48
3.6. Осадительное титрование	52
Тема 4. Радиометрический анализ и радиационный контроль	54
Тема 5. Электрохимические методы анализа	56
5.1. Потенциометрический метод анализа	56
5.2. Кондуктометрический метод анализа	58
5.3. Кулонометрический метод анализа	61
5.4. Вольтамперометрический метод анализа	63
Тема 6. Оптические методы исследования	76
6.1. Рефрактометрический анализ	76

6.2. Поляризационный анализ.....	80
6.3. Нефелометрический и турбидиметрический анализы	85
Тема 7. Спектроскопические методы исследования	87
7.1. Понятие спектроскопии. Типы спектров	87
7.2. Фотометрический метод анализа	88
7.3. Радиоспектроскопия, ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонансы	90
7.4. Инфракрасная спектроскопия.....	95
7.5. Ультрафиолетовая спектроскопия	98
7.6. Лазерная спектроскопия.....	99
7.7. Масс-спектрометрия.....	100
7.8. Атомно-абсорбционная спектроскопия	101
7.9. Атомно-эмиссионная спектроскопия.....	104
7.10. Люминесцентный анализ	106
Тема 8. Рентгеновские методы исследования	118
8.1. Рентгеновская спектроскопия.....	118
8.2. Рентгеновский структурный анализ.....	121
8.3. Рентгеновский фазовый анализ	123
Тема 9. Хроматография и родственные методы	123
9.1. Понятие, особенности и классификация хроматографии	123
9.2. Газовая хроматография	128
9.3. Жидкостная хроматография.....	134
9.4. Ионная хроматография.....	141
9.5. Капиллярный электрофорез.....	144
Тема 10. Микроскопические методы исследования.....	148
10.1. Понятие микроскопии	148
10.2. Световая микроскопия.....	149
10.3. Электронная микроскопия	153

Тема 11. Физические методы исследования	158
11.1. Термический анализ	158
11.2. Методы измерения тепловых и термоэлектрических характеристик.....	164
11.3. Методы измерения электрофизических характеристик проводящих материалов.....	169
11.4. Методы измерения диэлектрических свойств.....	171
11.5. Электрические измерения неэлектрических величин	176
11.6. Измерение магнитных свойств материалов	184
11.7. Электрические и магнитные методы контроля состава и свойств материалов. Устройства и методы неразрушающего контроля.....	188
Тема 12. Электронные датчики химического состава (химические сенсоры)	196
12.1. Классификация датчиков	196
12.2. Химические датчики (сенсоры)	197
12.3. Биосенсоры	200
12.4. Оптические химические сенсоры	203
12.5. Интеллектуальные сенсорные системы («электронный нос» и «электронный язык»)	204
Список литературы	207

Учебное издание

Ухарцева Ирина Юрьевна
Цветкова Елена Александровна

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЯ

Курс лекций

**для студентов специальности 1-25 01 09 «Товароведение
и экспертиза товаров» специализации 1-25 01 09 01
«Товароведение и экспертиза продовольственных товаров»**

Редактор Е. В. Седро
Технический редактор И. А. Козлова
Компьютерная верстка Н. Н. Короедова

Подписано в печать 09.04.13. Бумага типографская № 1.
Формат 60 × 84 ¹/₁₆. Гарнитура Таймс. Ризография.
Усл. печ. л. 12,32. Уч.-изд. л. 13,30. Тираж 120 экз.
Заказ №

Учреждение образования
«Белорусский торгово-экономический университет
потребительской кооперации».
246029, г. Гомель, просп. Октября, 50.
ЛИ № 02330/0494302 от 04.03.2009 г.

Отпечатано в учреждении образования
«Белорусский торгово-экономический университет
потребительской кооперации».
246029, г. Гомель, просп. Октября, 50.

**БЕЛКООПСОЮЗ
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ТОРГОВО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПОТРЕБИТЕЛЬСКОЙ КООПЕРАЦИИ»**

**И. Ю. УХАРЦЕВА
Е. А. ЦВЕТКОВА**

**МЕТОДЫ И СРЕДСТВА
ИССЛЕДОВАНИЯ**

**Курс лекций
для студентов специальности 1-25 01 09 «Товароведение
и экспертиза товаров» специализации 1-25 01 09 01
«Товароведение и экспертиза продовольственных товаров»**

Гомель 2013